

306332
INSTITUTUL POLITEHNIC IAȘI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIA ȘI CHIMIA TEXTILELOR



INSTITUTUL POLITEHNIC - IAȘI



Șef lucr. dr. ing. Elena Iliescu

TEHNOLOGIA ALBIRII ȘI APRETĂRII TEXTILELOR

Pentru uzul studenților

— 1981 —

INSTITUTUL POLITEHNIC IASI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIA SI CHIMIA TEXTILELOR

Sef lucr.dr.ing. ELENA ILIESCU

TEHNOLOGIA ALBIRII SI APRETARII
TEXTILELOR

- 1981 -



Capitolul 1 - SPALAREA MATERIALELOR TEXTILE

Spălarea se definește ca procesul de eliminare de pe un suport textil, prin intermediul unei băi apoase, a materialelor străine, cel mai adesea insolubile în apă.

Substanțele care murdăresc materialele textile pot fi:

a) Impurități existente pe fibrele crude:

- incorporații morfologice („ceruri”, pectine, etc.)
- secreții corporale (transpirații, grăsimi)
- murdării inconjurătoare (praf, scamă)

b) Impurități tehnologice:

- Substanțe folosite în procesul de avivare a fibrelor chimice (substanțe de avivare, de preparare)
- Substanțe folosite în procesul de filare, de țesere sau de tricotare (enzime, uleiuri de tors sau de țesere, substanțe de încliere, de lubrefiere, etc.)
- Impurități aflate accidental pe materialele textile (praf, pete de ulei, impurități atrase electrostatic).

Indepărtarea diferitelor categorii de impurități (naturale, tehnologice, accidentale), constituie obiectivul operațiilor de spălare, ca proces de curățire (detergență).

Indepărtarea excesului de reactivi sau a produselor de reacție, constituie obiectivul operațiilor de clătire.

În procesul spălării materialelor textile, intervin o serie de fenomene fizico-chimice, precum și o serie de factori, care în ansamblul lor, determină desfășurarea procesului tehnologic, fiind condiționate la rândul lor de:

- natura materialului textil,
- natura impurităților care urmează a fi îndepărtate.

Cu privire la natura murdăriei, se deosebesc în linii mari, două categorii: impurități solubile și impurități insolubile.

Această clasificare nu reflectă însă, complexitatea spălării. La fibrele native celulozice există substanțe insolubile (impurități), solubile prin natura lor, totuși greu de îndepărtat, iar pe de altă parte, pot exista pe materialul textil, substanțe minerale, insolubile, care se pot îndepărta ușor prin scuturare.

Prezența unei grăsimi sau a unei substanțe ceroase pe materialul textil, determină fixarea impurităților minerale insolubile și condiționează în fond, procesul spălării. Mecanismul proceselor de curățire a materialelor textile este în esență axat pe problema îndepărtării uleiului sau a substanțelor ceroase nesaponificabile de pe fibre.

1.1.- Mecanismul îndepărtării murdăriei grase

1.1.1. - Cinetica proceselor

Problema prezintă o deosebită importanță teoretică, cât și practică.

- În primul rând, un ciclu de spălare la o mașină de spălat are o durată limitată, eficacitatea spălării depinzând de viteza de îndepărtare a murdăriei.

- În al doilea rând, cinetica spălării poate indica care din mecanismele procesului de spălare este mai important.

În general, înlăturarea murdăriei implică:

a) - o perioadă de inducție, în decursul căreia înlăturarea murdăriei este redusă,

b) - o perioadă de îndepărtare rapidă a murdăriei, în decursul căreia cantitatea de murdărie din substrat descrește liniar cu creșterea logaritmului timpului de spălare,

c) - o perioadă finală, în care cantitatea de murdărie de pe material nu descrește sensibil (fig.1).

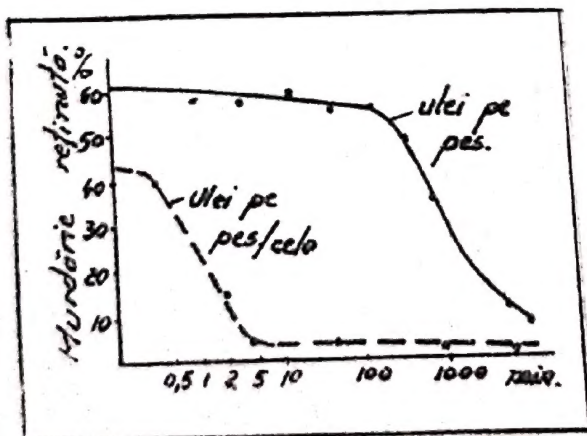


Fig.1.1- Variația cantității de impurități pe material, în funcție de timp, în spălare.

În timpul perioadei de inducție (I-a), soluția de detergent difuzează în substratul murdărit dar îndepărtarea murdăriei se produce foarte încet, aproape nesemnificativ. Mărimea acestei perioade depinde de viteza de agitare, de natura murdăriei, de detergent, de substrat. La sfârșitul perioadei de inducție, viteza de

îndepărtare a murdăriei crește pronunțat.

În perioada a II -a, cantitatea de murdărie de pe mate-

rial descrește liniar cu logaritmul timpului de spălare, pentru ca în final, în timpul perioadei a III-a, îndepărtarea murdăriei să se realizeze foarte încet, aproape neglijabil.

Procesul de îndepărtare a murdăriei conduce la un echilibru între îndepărtarea și redepunerea ei. Grindstaff, Paterson sugerează că murdăria ce nu poate fi îndepărtată, nu este rezultatul unui astfel de echilibru. Murdăria reținută este murdăria ce nu poate fi îndepărtată în condițiile spălării, plus murdăria redepusă. În cazul în care îndepărtarea murdăriei și redepunerea acesteia tind spre un echilibru, eventuala murdărie reținută se va distribui uniform pe țesătură și va rămâne vizibilă după spălare, un timp îndelungat. Aceasta indică una din situații: fie că echilibrul nu există, fie că echilibrul este atins, dar vitezele de îndepărtare și respectiv de redepunere a murdăriei, egale în timpul procesului, sînt neglijabile în ultima fază a procesului de spălare. Ambele situații au același înțeles practic adică murdăria reziduală nu se mai îndepărtează în condițiile spălării.

Îndepărtarea murdăriei este (în parte), spontană, sau necesită acțiuni mecanice,

Îndepărtarea spontană a murdăriei uleioase este corelată cu absorbția și difuzia apei în fibra umflată, sau a polimerului utilizat pentru tratamentul de antimurdărire și hidratarea interfeței fibră-murdărie, sau murdărie-polimer folosit pentru protecție.

Din cauza acestor numeroase variabile care afectează îndepărtarea murdăriei, ca și a naturii murdăriilor, a substratului, compoziției băilor de spălare, acțiunii mecanice, determinarea și interpretarea cineticii de spălare este foarte dificilă.

Există diverse încercări de stabilire a ordinului de reacție al proceselor de spălare.

Vanghu și colaboratorii săi presupun că viteza de îndepărtare a murdăriei este proporțională cu cantitatea de murdărie ce se poate îndepărta.

$$\frac{dc}{dt} = -Kc$$

$$\log \frac{c_t}{c_0} = -0,434 Kt, \text{ unde:}$$

c - cantitatea de murdărie

c_0 - cantitatea totală de murdărie ce poate fi îndepărtată

c_t - cantitatea de murdărie existentă pe material, la timpul t .

Deci, procesul de îndepărtare a murdăriei se desfășoară după o cinetică de ordinul I.

Sînt interesante și reflecțiile altor autori referitoare la ordinul de reacție al procesului de spălare (Tab. 1).

Tab. 1 - Ecuații ale vitezei procesului de spălare

Empiric

$$c_t = c_0 - K \cdot \log t$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{K}{t}$$

Ordinul II

$$\frac{dc}{dt} = -K c^2$$

$$\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + Kt$$

Ordinul I.

$$\frac{dc}{dt} = -Kt$$

$$\log c_t = \log c_0 - K't$$

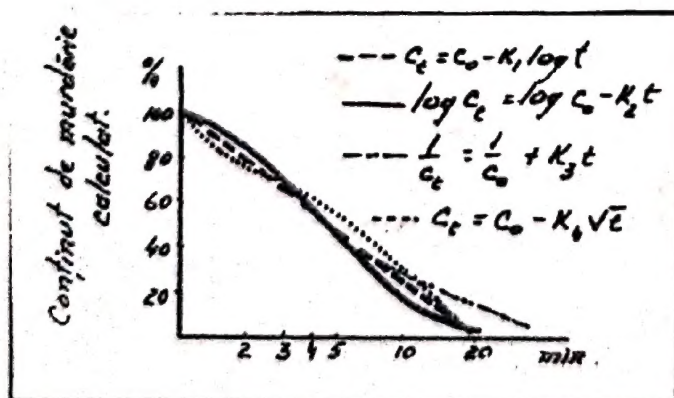
Viteza de difuzie

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{t}}$$

$$c_t = c_0 - \sqrt{Kt}$$

Si aceste ecuații indică pentru viteza de îndepărtare a murdăriei, expresii de dependență logaritmică cu timpul. Expresia finală, nu corespunde însă vitezei convenționale a procesului.

Figl.2 indică datele calculate pentru un caz ipotetic, în care conținutul de murdărie descrește de la 100% la 0%, în 20 unități de timp, plasate pe o scară logaritmică.



Figl.2- Conținutul de murdărie calculat prin diferite expresii ale vitezei, ca o funcție empirică liniară a logt

Valorile calculate, considerînd procesul de ordinul I,

sînt cuprinse între $\pm 6\%$ din valoarea funcției corespunzătoare pentru $\log t$.

Considerînd exactitatea cu care conținutul de murdărie poate fi determinat ca o funcție de timp, liniaritatea unei zone de $\log t$, nu exclude celelalte funcții arătate.

Presupunerea că procesul de îndepărtare a murdăriei uleioase are loc după o cinetică de ordinul I, este dovedită și de variația liniară a conținutului de murdărie, funcție de timp. (fig.3, 4).

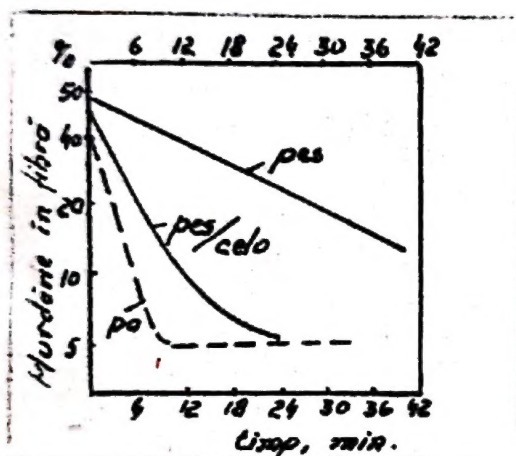


Fig.1.3 Îndepărtarea murdăriei, reprezentată ca un proces de ordinul I.

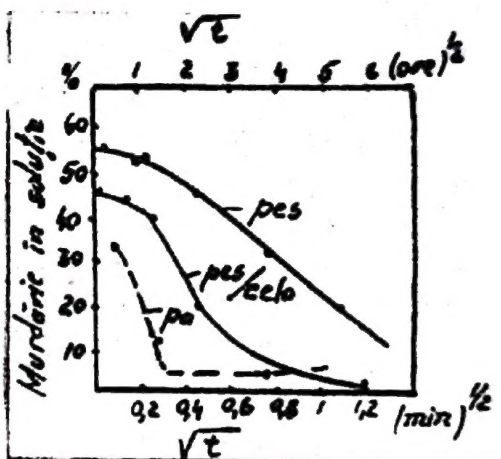


Fig.1.4 Îndepărtarea murdăriei, reprezentată ca o funcție de timp.

Unele procese de îndepărtare a murdăriei, pot avea loc, în parte, după un proces de ordinul II (fig.5).

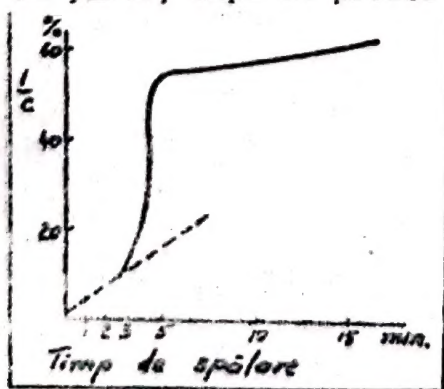


Fig.1.5 Îndepărtarea murdăriei de pe un material sintetic, ca un proces de ordinul II (după un tratament de antimurdărire)

Aceste aspecte ilustrează faptul că cinetica procesului de îndepărtare a murdăriei uleioase este prea complexă pentru a putea fi descrisă în mod unic, printr-o simplă ecuație de viteză. Este mai semnificativă studierea proceselor elementare, în locul cineticii procesului în ansamblu.

1.1.2. - Udarea materialelor textile

O primă condiție necesară pentru realizarea spălării constă în udarea materialului textil impurificat, urmată de umflarea acestuia.

În contact cu apa, în general, pot apărea două cazuri:

- lichidul să rămână sub forma unei picături sferice care se rostogolește pe suprafața solidului,
- lichidul să se întindă pe suprafața solidului și să-l ude, cu o viteză mai mare sau mai mică.

La suprafața exterioară a unui lichid, există un strat de molecule a căror comportare este diferită de aceea a celor din interior. Acest strat monomolecular de la interfața lichid - gaz (aer), este atras numai în parte de moleculele de lichid, iar cealaltă intră în interacțiune cu moleculele de gaz. Apare „tensiunea superficială” a lichidelor.

În cazul în care lichidul rămâne sub formă de picătură, forțele de atracție între moleculele solidului și cele ale lichidului sînt mai mici de cît cele între moleculele lichidului, pelicula superficială împiedică întinderea lichidului și umectarea nu are loc. Corpul solid este liofob față de lichidul considerat. (În cazul apei, hidrofoab).

În cazul în care lichidul se întinde, forțele de atracție dintre moleculele solidului și lichidului, depășesc tensiunea superficială a lichidului, pelicula superficială este ruptă, picătura se întinde și ude solidul. Corpul solid este liofil față de lichidul considerat (hidrofil, în cazul apei).

Umectarea este condiționată însă și de alte fenomene de suprafață.

În fig.6 se consideră o picătură de lichid pe o suprafață solidă. Dacă se notează cu I corpul solid, cu II lichidul, cu III - faza gazoasă, cu σ_{12} - tensiunea interfață lichid - solid, cu σ_{13} - tensiunea superficială a solidului (tensiunea la interfața solid - gaz), σ_{23} - tensiunea superficială a li-

chidului, și cu unghiul de contact sau „unghi marginal”, la echilibru, există relația:

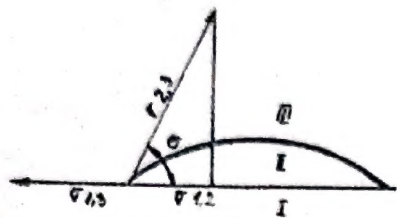


Fig.1.6

$$V_{13} - V_{12} - V_{23} \cos \theta = 0$$

Pentru ca picătura să se întindă pe suprafața solidului, trebuie să se cheltuiască un lucru mecanic „ L_i ”, care este suma algebrică a celor trei vectori.

$$L_i = V_{13} - V_{23} - V_{12},$$

deci V_{13} tinde să întindă picătura, iar V_{12} și V_{23} să strângă picătura.

$$\text{Cum } V_{13} - V_{12} = V_{23} \cos \theta, \quad (1.1)$$

$$L_i = V_{23} \cos \theta - V_{23}, \text{ sau } (1.2)$$

$$L_i = V_{23} (\cos \theta - 1). \quad (1.3)$$

Relația (3) exprimă dependența lucrului mecanic de întindere a picăturii de lichid, de tensiunea superficială a lichidului și ilustrează cele două cazuri:

- udare, cînd θ ($0^\circ, 90^\circ$)
 - lichidul nu udă materialul solid, cînd θ ($90^\circ, 180^\circ$)
- Rezultă deci că udarea poate fi realizată pe două căi:

- Prin reducerea coeziunii dintre moleculele lichidului (micșorarea tensiunii superficiale a lichidului),
- Prin mărirea adeziunii solid - lichid (micșorarea tensiunii interfaciale).

Micșorarea tensiunii interfaciale apă - fibră provoacă și eliminarea aerului din capilarele acestuia și determină astfel pătrunderea lichidului în materialul textil și umflarea, fapt deosebit de important.

Cu privire la tensiunea superficială, trebuie considerat faptul că apa are o tensiune superficială relativ ridicată. Astfel, la 20°C , tensiunea ei superficială este de $72,75 \text{ dyn/cm.}$, putînd fi micșorată, fie prin ridicarea temperaturii, fie prin dizolvarea în apă a substanțelor tensioactive.

Influența temperaturii: Tensiunea superficială a apei scade cu ridicarea temperaturii; astfel la 60°C este de $66,18 \text{ dyn/cm.}$, la 90°C de $60,75 \text{ dyn/cm.}$, iar la 100°C de $58,85 \text{ dyn/cm.}$

Scăderea tensiunii superficiale cu temperatura este însă relativ mică, față de influența tensidelor.

Influența tensidelor: Scăderea tensiunii superficiale și a tensiunii interfaciale, prin solvirea în apă a compuşilor tensioactivi, se explică considerînd structura amfipatică a moleculelor acestora.

Caracteristic agenților superficiali activi, este că într-o soluție, la interfața soluție - aer (suprafața lichidului), are loc o concentrare de molecule de substanță solvită.

Considerînd pentru exemplificare o soluție de săpun, în fig.7 este redată aranjarea moleculelor de săpun, la suprafața exterioară a sputei (interfața soluție-aer).

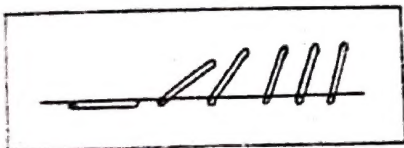


Fig.1.7-Orientarea moleculelor de săpun, în soluție.

dreaptă spre aer. Cu alte cuvinte, interfața soluție-aer, a fost înlocuită printr-o interfață nouă, în care intră moleculele de săpun.

Fig.8 ilustrează posibilitatea realizării udării, cu ajutorul solvirii unei substanțe tensioactive, în lichidul care nu udă materialul.

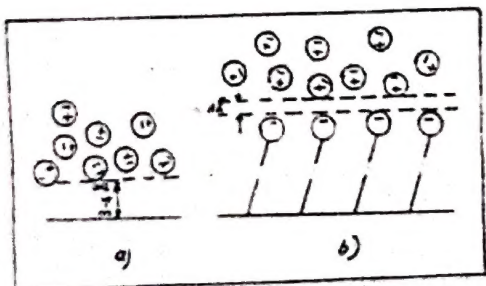


Fig.1.8 Realizarea udării cu ajutorul tensidelor.

grupele anionice atrăgînd moleculele de apă. Interfața apă-murdărie hidrofobă, a fost deci înlocuită cu o nouă interfață, distanța dintre moleculele de apă și anionii compusului tensi-

Orientarea stratului adsorbit, indicat în figură, reprezintă dualitatea de afinitate a moleculei de săpun. Grupa hidrofilă a moleculei se fixează în apă, iar lanțul carbocatener hidrofob se îndreaptă spre aer.

Intre moleculele de apă și suprafața hidrofobă a materialului (a), distanța este de 3 - 4 Å ; în cazul soluției de compus tensioactiv, anionii acestuia, (s-a presupus un compus anion-activ), sînt adsorbiți de suprafața hidrofobă, fixîndu-se cu lanțul carbocatener hidrofob (adsorbție orientată),

oactiv fiind redusă la 1 Å. Tensiunea noii interfețe create este micșorată și murdăria este udată.

1.1.3. - Dislocarea și îndepărtarea murdăriei de pe materialul textil

Fenomenul a fost studiat de Adam, Kling, Remuth, Stevenson, care au emis ipoteza că baia de spălare deplasează uleiul de pe suprafața materialului textil și au definit acest proces „înmuiere transferată”.

Alți cercetători consideră că îndepărtarea murdăriei hidrofobe lichide se produce în principal, după mecanismul de „adunare”.

Se consideră o peliculă de ulei aderentă pe suprafața unui material textil. Din cele arătate mai sus, cu privire la udare, rezultă că trebuie să se modifice astfel pelicula întinsă, încât să se modifice unghiul de contact, spre valori apropiate de 180° . Este vorba de un fenomen invers udării, ilustrat de fig.9.

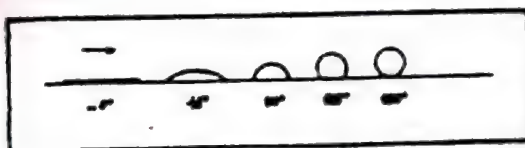


Fig.1.9-Mecanismul „adunării” unei particule de ulei, pe suprafața țesăturii

Fenomenul dislocării murdăriei de pe material este favorizat de prezența detergenților (substanțe tensioactive), în baia de spălare. Și în acest caz, are loc adsorbția orientată la suprafața soluției, dar și la interfețele murdărie-soluție și fibră-soluție. Partea hidrofobă a detergentului, cu afinitate pentru uleiul hidrofob, va favoriza pătrunderea particulelor de compus tensioactiv între ulei și fibră, „adunarea” peliculei, și deci mărirea unghiului de contact.(fig.10).



Fig.1.10-Mecanismul dislocării murdăriei cu ajutorul tensidelor.

Deci, acțiunea detergentului constă în colectarea uleiului de pe material și stringerea lui în picături sferice, realizându-se astfel dislocarea, îndepărtarea fiind realizată prin agitarea mecanică care însoțește de regulă spălarea.

Kling și Koope au calculat lucrul mecanic de spălare $-A_W$ care este realizat în mod spontan, când „înmuiera transferată” se efectuează pînă la dislocarea completă a murdăriei.

Lange a calculat lucrul mecanic rezidual de spălare $-A_R$ care trebuie efectuat în plus, dacă „înmuiera transferată” în mod spontan, ajunge la echilibru pentru un unghi de contact terminal.

$$A_W = F(\Delta_j + \sigma_{AB}), \quad (1.4)$$

sau, $A_R = y\sigma_{AB}$,

în care: F - este suprafața de curățire

Δ_j - diferența tensiunilor de înmuieră

σ_{AB} - tensiunea superficială dintre două faze (lichidul A și baia de spălare B).

y - este o funcție completă a unghiului de contact în baia de spălare.

Fig. 1.11 indică pentru sistemul de referință fibră poliamidică - ulei de parafină, modul în care lucrul mecanic rezidual de spălare A_R - descrește, odată cu creșterea concentrației de tensid în baie.

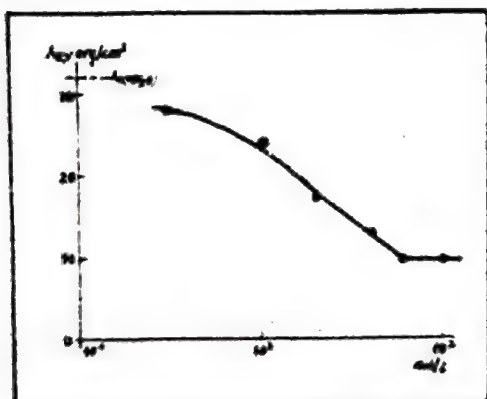


Fig. 1.11 Dependența lucrului mecanic rezidual de spălare, de concentrația de tensid.

Deci tensidele influențează în mod hotărâtor dislocarea murdăriei, în procesul de spălare.

Fibrele textile, în contact cu apa, sau cu soluțiile uzuale de tratare, capătă de regulă, o încărcare negativă (cu excepția lînii în mediu acid).

Particulele de murdărie au și ele o încărcare negativă.

La spălarea cu detergenți anion-activi, datorită adsorbției ei la suprafața murdăriei a anionilor, încărcarea negativă a acestora crește, ceea ce contribuie la respingerea murdăriei de către fibră, deci îndepărtarea ei.

Pentru detergenții cation-activi este specifică adsorbția cationilor la murdărie, care este de regulă defavorabilă spălării, cu excepția indicată pentru lână în mediu acid.

În cazul detergenților neionogeni, trebuie considerat același mecanism al spălării, adică restul hidrofob este adsorbit la suprafața murdăriei, partea polioxietilenică fiind îndreptată spre apă. Considerând și nestabilitatea hidroxizilor de polioxoniu la temperaturi mai mari, trebuie admis că la temperaturi ridicate - atunci când se reface poliglicolul inițial - particulele de detergent se adsorb de către murdărie, iar în faza ulterioară spălării, adică la clătire la temperatură mai mică, are loc iar formarea hidroxidului de polioxoniu și îndepărtarea murdăriei.

Alături de acțiunea tensidelor, în faza de dislocare a murdăriei uleioase, este favorabilă și agitarea mecanică.

Fig. 12 ilustrează comparativ eficacitatea spălării cu agitarea, în cazul țesăturilor sintetice și celulozice.

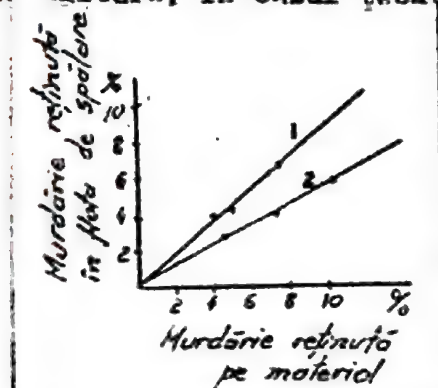


Fig. 12 - Reținerea murdăriei, după spălarea cu agitarea, pe diferite țesături: 1 - țesătură celulozică
2 - țesătură sintetică

Țesăturile din fibre sintetice sînt avantajate mai mult în procesul de spălare, de agitarea mecanică, de cît cele din fibre celulozice naturale.

Explicația acestui fapt constă în aceea că țesăturile celulozice sînt hidrofile și pot elibera murdăria uleioasă spontan la hidratare, în timp ce, țesăturile sintetice necesită o acțiune mecanică, pentru îndepărtarea completă a murdăriei.

Pe de altă parte, suprafața mai netedă a țesăturii sintetice, ușurează îndepărtarea particulelor de ulei, parțial aderente, prin agitarea mecanică.

1.1.4. - Emulsionarea și peptizarea

Emulsionarea și peptizarea particulelor de murdărie dislocate și îndepărtate de pe fibră, prin mecanismele descrise mai sus, se realizează tot datorită însușirilor tensioactive ale detergentului.

De regulă, este vorba de un proces de emulsionare, deoarece spălarea se face obisnuit, la temperaturi superioare punctelor de topire ale grăsimilor, sau uleiurilor ce însoțesc fibra.

Practic, emulsionarea este realizată odată cu dislocarea, prin adsorbția detergentului, cu partea hidrofobă spre murdărie, partea hidrofilă fiind orientată spre apă; trecerea în emulsie este ușor de înțeles.

Detergentul lucrează în baia de spălare ca un emulgator, moleculele lui înconjurând fiecare particulă de ulei, asigurând astfel emulsionarea.

Emulsia, respectiv suspensia formată în baia de spălare, trebuie să fie și stabilă, astfel încât să nu se producă redepunerea murdăriei îndepărtate, pe materialul fibros.

Compusul tensioactiv folosit, alături de acțiunile enumerate mai sus, de udare, dislocare, emulsionare, trebuie să prezinte și acțiune de coloid protector, care să asigure stabilitatea emulsiei.

La stabilitatea emulsiei, respectiv suspensiei, contribuie și acțiunea mecanică ce însoțește spălarea.

În practica spălării materialelor textile, trebuie considerat fenomenul „îmbătrânirii” flotei, în sensul încărcării acesteia cu o cantitate prea mare de murdărie, acțiunea auxiliarului folosit, nemaifiind suficientă pentru împiedicarea redepunerii murdăriei pe materialul textil.

1.2. - Mecanismul proceselor de îndepărtare a murdăriei pigmentare

Alături de îndepărtarea murdăriei uleioase, rolul proceselor de spălare este și de înlăturare a murdăriei pigmentare.

Tratarea teoretică a înlăturării murdăriilor pigmentare este mult mai dificilă.

Au existat discuții referitoare la modul de fixare a acestor particule de materialul textil: încrustate și fixate între firele sau fibrele materialului, sau în fisurile fibrelor, conform reprezentărilor din fig.13.

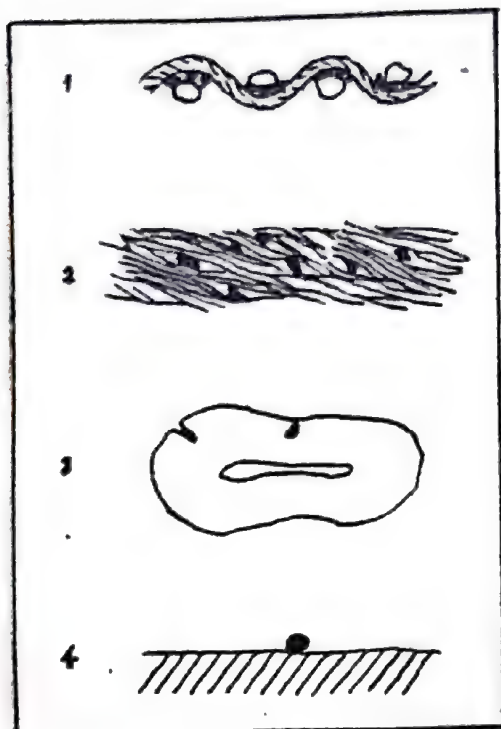


Fig.1.13-Schema posibilităților de fixare a murdăriei pigmentare pe materialul textil.

- 1 - între fire
- 2 - între fibre
- 3 - între fisurile fibrelor
- 4 - pe suprafața liberă a fibrelor.

Astăzi se cunoaște cu certitudine, datorită studiilor efectuate cu microscopul electronic, că acest tip de murdărie este situat pe suprafața liberă a fibrelor, existind în secundar, și o fixare mecanică (cazul 4).

După concepțiile teoretice dezvoltate de Landau, Overbeek, Lange, s-a stabilit că forțele care sînt determinante pentru adeziunea acestor particole solide, sînt forțele de atracție Van der Waals și forțele de repulsie electrică. Aceste forțe creează, după cum se vede din figura de mai jos, o rezultantă cu un minim și maxim pentru energia potențială a unei particole, funcție de distanța de la peretele fibrei.

Minimul se situează la punctul cel mai apropiat de fibră (particula este aici „aspirată”).

Maximul corespunde „picului” de energie, care trebuie să fie învins, cînd particula se găsește în momentul spălării, în interiorul fibrei (fig.14)

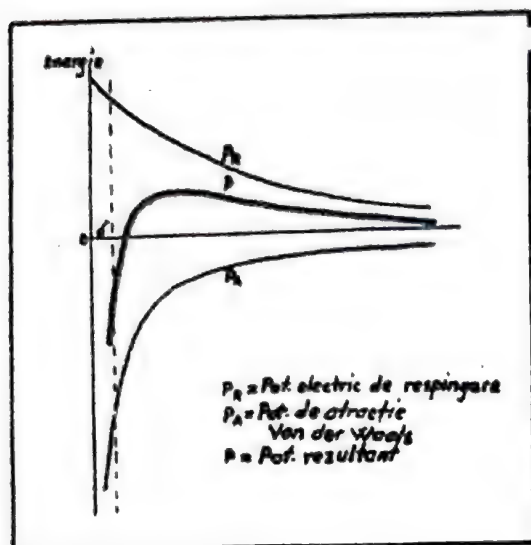


Fig. 1.14 - Energia potențială a unei particule de murdărie pigmentară, în raport cu distanța de la peretele fibrei.

Lange a estimat mărimea absolută a acestui „pic” de energie și a calculat influența distanței minime menționate, influența electrolitului și aceea a schimbărilor de sarcină a peretelui fibros și a particulelor de murdărie, obținând rezultate plauzibile.

Chimia coloizilor ne indică că particulele de murdărie pigmentară se încarcă în apă cu sarcini negative. Conform lucrărilor lui Karrer și Schubert, acest lucru este valabil și pentru fibrele textile uzuale (tab.2).

Tab.2 - Încărcarea electrică a fibrelor textile, în apă.

Fibra	Potențial electrocinetic (valori relative)
Lină	-48
Bumbac	-38
Acetat	-36
Mătase cupro	-5
Viscoză	-4
Mătase naturală	-1

Cercetările sistematice efectuate în continuare, au indicat că sarcinile negative ale murdăriei pigmentare și fibrelor textile cresc în valoare absolută, datorită mediului alcalin, ionilor polivalenți și tensidelor anionice.

- Influența favorabilă a pH-ului alcalin în procesele de îndepărtare a murdăriei pigmentare, se datorează măririi sarcinii electrice negative, în acest mediu, atât a particulelor de murdărie, cât și a fibrelor textile (fig. 15, 16).

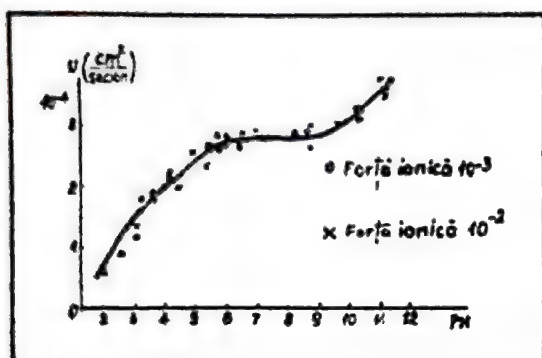


Fig.1.15-Influența pH-ului asupra sarcinii electrice negative a murdăriei.

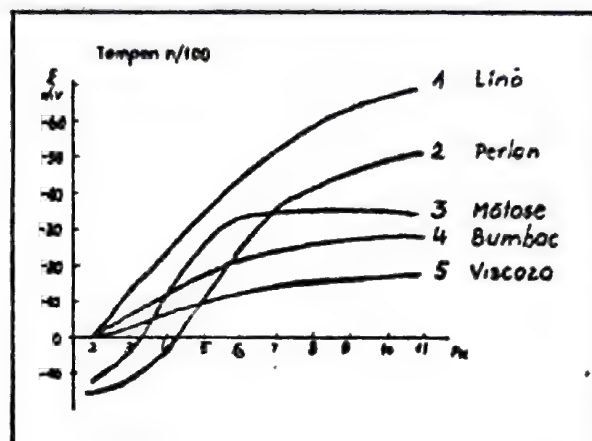


Fig.1.16- Influența pH-ului asupra sarcinii electrice negative a fibrelor textile.

- În ceea ce privește influența ionilor polivalenți, ei sînt absorbiți preferențial de murdărie și de fibră, sarcina electrică negativă a acestora crește în valoare absolută și în acest mod, crește respingerea dintre ele.

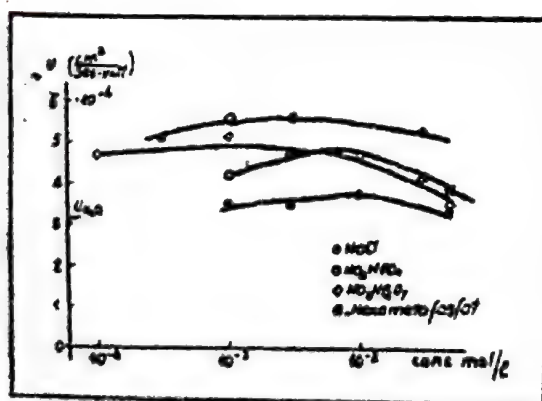


Fig.1.17- Influența ionilor polivalenți asupra sarcinii electrice negative.

În acest sens, au devenit interesați polifosfații, datorită măririi puterii de curățire în spălare, conform fig. 18

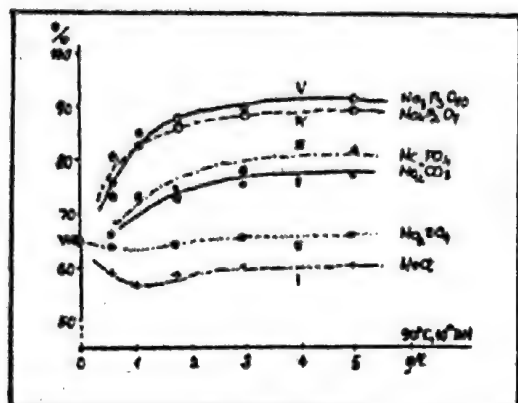


Fig.1.18- Acțiunea de spălare (% de curățire), în soluții cu anioni de valențe diferite, funcție de concentrația acestora.

- Alături de aceste influențe, deosebit de importantă este cea realizată de tenside, care măresc sensibil mărimea sarcinilor electrice negative a fibrelor și murdăriilor (Fig.19 și fig.20).

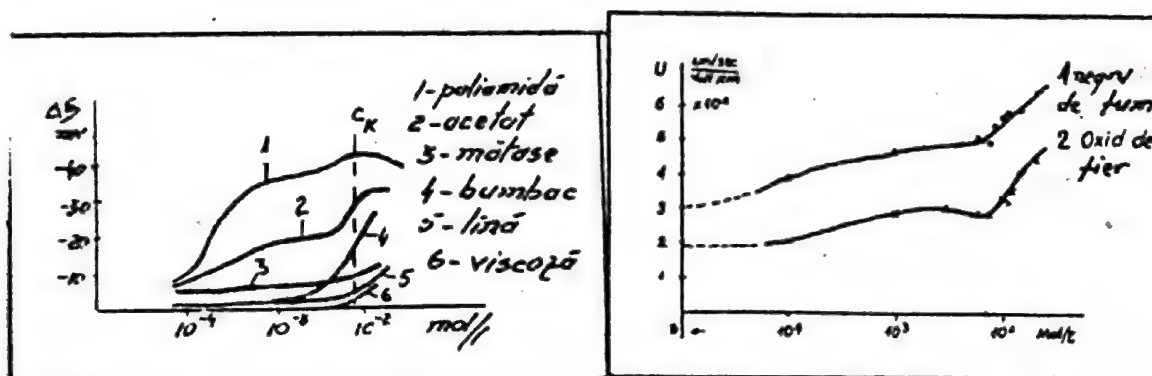


Fig.1.19- Creșterea sarcinii electrice negative a fibrelor, cu concentrația tensidelor

Fig1.20- Creșterea sarcinii electrice negative a murdăriei, funcție de concentrația tensidelor

Ca rezultat a creșterilor valorilor sarcinilor electrice ale fibrelor și ale murdăriei, crește respingerea dintre fibră și murdărie, deci crește puterea de spălare în cazul murdăriei pigmentare (Fig.21 și Fig.22)

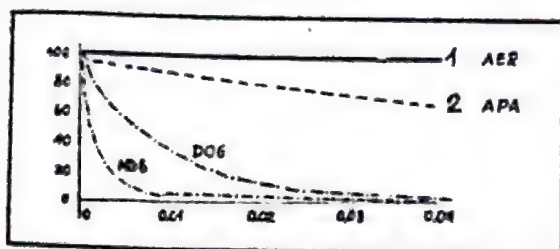


Fig. 1.21 - Adeziunea murdăriei pe un substrat textil, în aer, în apă și în soluție de tensid.

NDS - dodecil sulfonat Na
DOG - octodecil poliglicol

Graficul ilustrează aderența ridicată în aer, mai coborâtă în apă și foarte mică în soluție de tensid. Apa este ea însăși un mediu de spălare, dar tensidele îi îmbunătățesc în mod net acțiunea, coborînd forțele de adeziune dintre murdărie și fibră.

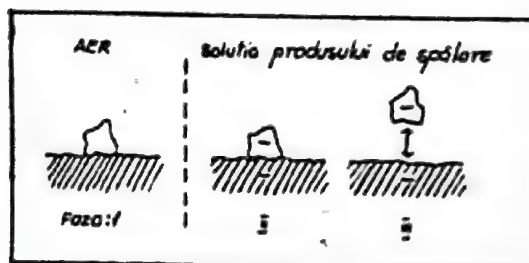


Fig. 1.22 - Eliminarea murdăriei pigmentare prin respingere electrică.

Practic, pe materialele textile nu se găsesc numai impurități „grase”, sau impurități pigmentare.

Murdăriile mixte se compun dintr-o parte uleioasă și substanțe grase, alături de pigmenți. Kling și Oldenroth au demonstrat că aceste impurități conțin întotdeauna 5-10% grăsimi și 25-30% pigmenți.

Explicarea mecanismului eliminării acestor impurități complexe, se poate face astfel: prin intermediul băii de spălare se produce în mod spontan „înmuierea transferată”, care antrenează și murdăria pigmentară de pe material. Acest proces este facilitat de forțele de respingere electrică existente între particulele de murdărie și suportul textil.

1.3 - Calculul procesului de spălare

Este importantă calcularea parametrului de spălare la diferite valori ale impurităților și consumul de apă pentru toate sistemele de spălare.

Indepărtarea impurităților este realizată în mașinile de spălat, prin intermediul celor două părți distincte:

- dispozitive de stoarcere
- cada cu soluție

Un studiu extensiv al procesului de spălare a fost realizat de Parish și Bonicalo, după care, efectul spălării este intensificat de stoarcere, fenomen insuficient apreciat de alți autori, care au idealizat și simplificat teoria spălării.

Pentru calcularea bilanțului în spălare, s-a separat mecanismul spălării în procese fizice simple. În acest mod este avantajos să se considere împreună efectele stoarcere - diluție și efectul de difuzie, separat.

1.3.1. - Efectul stoarcere-diluție, în spălare

Considerăm materialul impregnat cu impurități de concentrația „ c_i ”. Dacă materialul este stors, va mai rămâne o cantitate de apă „ m_{sq} ”. Concentrația impurităților „ c_{we} ” este mai mică de cît „ c_i ”. Materialul va absorbi apa de spălare pînă la masa „ m_s ”, numită, limită de diluție. Orice creștere în exces față de această limită, va fi superficială și nu va fi considerată ca importantă sau capabilă să interacționeze cu materialul, sau cu impuritățile conținute de acesta.

Dimpotrivă, la diluția limită de spălare „ m_s ”, se presupune că între materialul textil și impurități au loc interacțiuni sau combinații complexe spontane.

În concordanță cu cele afirmate, cantitatea de apă „ $(m_s - m_{sq})$ ” absorbită, cu o concentrație „ c_w ”, se va amesteca cu „ m_{sq} ” de substanță cu impurități cu concentrație „ c_i ”, care a fost introdusă la început în material.

Dacă „ c_e ” este concentrația rezultantă, după stoarcere, (procesul de diluție), aceasta poate fi exprimată de un bilanț al impurităților, prin relația 4.

$$c_e = c_{we} + \frac{m_{sq}}{m_s} (c_i - c_{we}) \quad (1.4)$$

Această relație poate fi folosită pentru calculul parametrilor spălării „ K_{sd} ” ai proceselor stoarcere-diluție, pentru toate tipurile de mașini de spălat.

$$K_{sd} = \frac{c_e - c_{we} - \frac{m_{sq}}{m_s}}{c_i - c_{we} - \frac{m_{sq}}{m_s}} \quad (1.5)$$

Raportul dintre greutatea după stoarcere, „ m_{sq} ” și cea de la diluția limită „ m_s ”, poate fi definit ca factor de stoarcere, R.

$$R = \frac{m_{sq}}{m_s} \quad (1.6)$$

1.3.2. - Efectul de difuzie

Cînd materialul cu o concentrație a impurităților, „ c_i ” este scufundat în baia de spălare cu impurități c_{we} mai mică de cît c_i , impuritățile din material se transferă în apa de spălare, prin agitare moleculară, atîta timp cît poate avea loc difuzia.

Astfel, după un anumit timp de imersare, concentrația impurităților din material, va fi mai mică de cît c_e . Parish a cercetat acest proces al difuziei impurităților din material în apa de spălare și a calculat parametrul spălării pentru difuzie, K_d , acesta fiind o formă exponențială, care indică că este o constantă „B”, pentru un set de condiții de difuzie.

$$K_d = \frac{c_e - c_{we}}{c_i - c_{we}} \quad (1.7)$$

1.3.3. - Ciclul stoarcere-diluție-difuzie

Considerăm un simplu procedeu de spălare, în care materialul este întîi stors și apoi imersat în baia de spălare. Procesul de diluție poate fi considerat instantaneu, după imersarea materialului.

Procesul de difuzie continuă, pînă la sfîrșitul perioadei de imersare.

Prin calcularea concentrațiilor la fiecare etapă, poate fi demonstrat că concentrația finală în material este dată de ecuația:

$$c_e = c_{we} + B.R.(c_i - c_{we}) \quad (1.8)$$

Parametrii spălării, în aceste cazuri de cicluri stoarcere - diluție - difuzie, pot fi obținuți cu ecuația:

$$\text{Pentru un singur ciclu, } K = \frac{c_e - c_{we}}{c_i - c_{we}} = B.R \quad (1.9)$$

Astfel, parametrii spălării, pentru ciclurile stoarcere - diluție - difuzie, sînt egali cu produsul parametrilor individuali de spălare, B și R și aceștia sînt constanți pentru un

anumit fel de spălare.

Dacă în loc de un ciclu, au loc o serie de cicluri stoarcere-diluție-difuzie, (n cicluri), într-o flotă cu concentrația impurităților c_{we} , concentrația impurităților în material după aceste „ n ” cicluri, este dată de ecuația:

$$c_{en} = c_{we} + B^n \cdot R^n \cdot (c_i - c_{we}) \quad (1.10)$$

Parametrii spălării, pentru acest caz, vor fi:

$$\text{Pentru „}n\text{” cicluri, } K^n = \frac{c_{en} - c_{we}}{c_i - c_{we}} = B^n \cdot R^n \quad (1.11)$$

Această relație ilustrează dependența dintre parametrii de spălare.

Furtner și Parish au stabilit parametrii spălării, care par a fi constanți într-un sistem de spălare, fiind independenți de cantitatea de apă folosită.

Aceasta este valabil însă, pentru soluții diluate.

1.3.4. - Ecuația spălării, în funcție de utilaj

Ecuațiile prezentate, pot fi aplicate la orice sistem de spălare.

În continuare sînt redată studiile referitoare la performanțele spălării, consum de apă și concentrația impurităților pe material, în cazul mașinilor de spălat simple și modificate.

1.3.4.1. - Mașina de spălat simplă

O mașină de spălat simplă, cu „ n ” cicluri de spălare, fiecare urmat de o stoarcere, este prezentată în fig.23

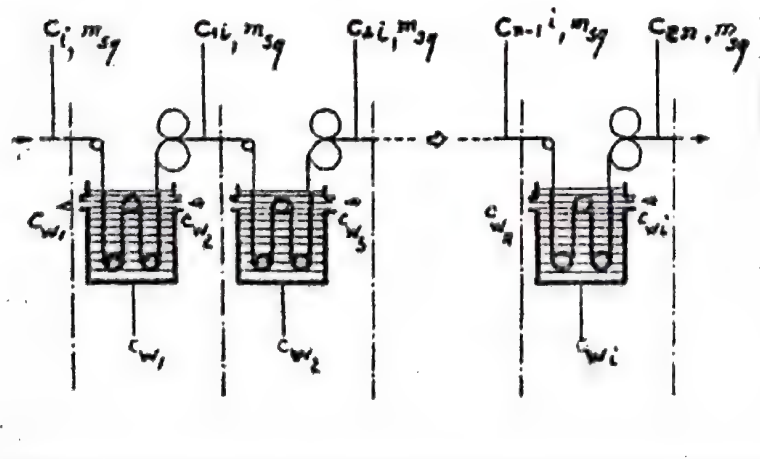


Fig.1.23 -Mașina de spălat simplă

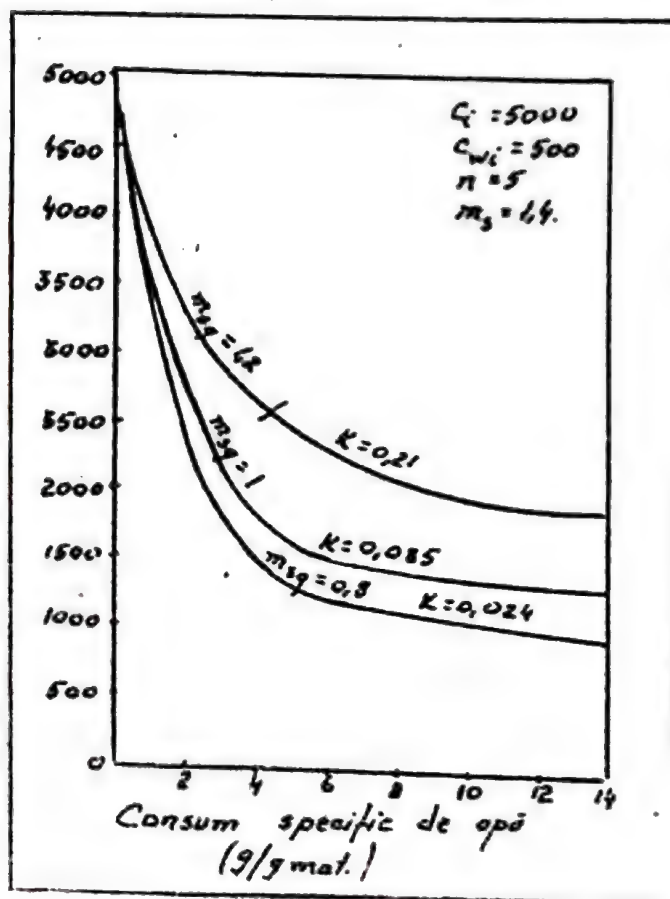
Materialul intră în cadă cu soluție cu o concentrație de impurități c_i și iese în final cu o concentrație c_{en} .

Flota curată, cu o concentrație a impurităților c_{wi} , se găsește deasemeni în cadă. Dacă se consideră pentru parametrul spălării total, al maginii K^n relația (11), cantitatea de apă adăugată, poate fi obținută, folosind bilanțul de apă și bilanțul de impurități:

$$c_{en} = \frac{(1 - K^n + F \cdot K^n) c_i + F \cdot (1 - K^n) c_{wi}}{(1 - K^n + F \cdot K^n) + F \cdot (1 - K^n)} \quad (1.12)$$

unde F - „eficacitatea spălării”, reprezintă raportul dintre volumul de apă care se scurge din fiecare unitate într-un timp dat și volumul de apă antrenat de material după stoarcere.

Un exemplu tipic este ilustrat în fig.24.

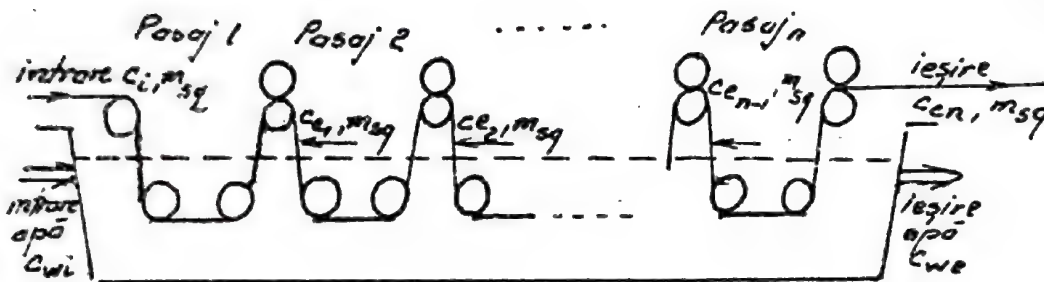


1.3.3.2. - Mașina de spălat în contracurent

Se consideră n unități de spălare, cu sistem în con-

tracurent(fig.25), fiecare unitate de spălare avînd un parametru de spălare „K”.

Fig.1.25
Mașina de spălat, cu sistem în contracurent



În acest caz, din bilanțul apei și al impurităților, pentru o singură unitate, sau o unitate combinată, este posibil de estimat concentrația impurităților existente pe material, după a „n” - a unitate de spălare.

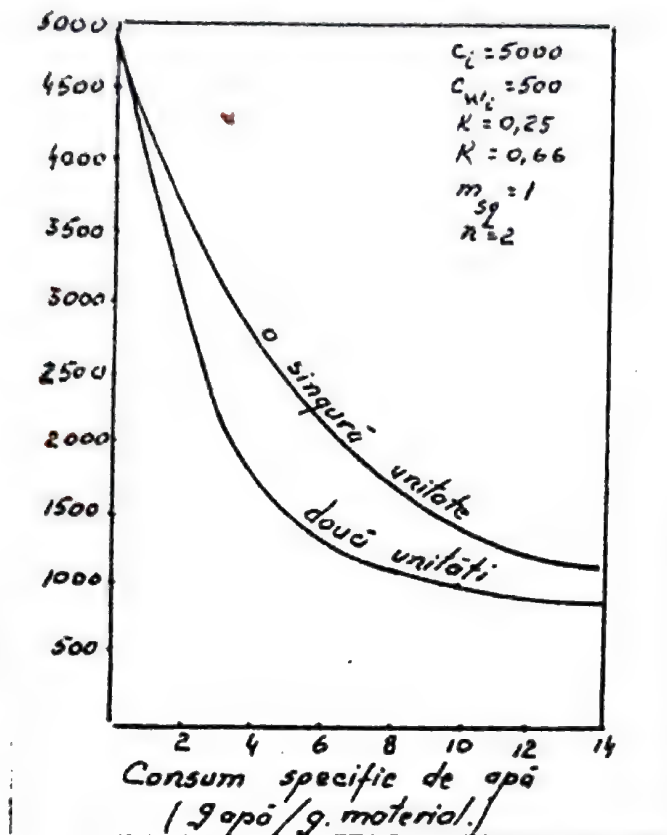
$$c_{en} = \frac{P^n \cdot c_i + F \cdot (1 - K) \cdot \frac{F^n - P^n}{F - P} \cdot c_{wi}}{P^n + F \cdot (1 - K) \cdot \frac{F^n - P^n}{F - P}} \quad (1.13)$$

$$\text{unde, } P = \left(1 - K + \frac{S}{m_{sq}} \cdot K\right),$$

$$K = \frac{S}{m_{sq}},$$

S - consumul specific de apă.

Conform ecuațiilor 12 și 13, în fig. 26 este redată o comparație a celor două situații: unități în echicurent și unități în contracurent.



Se ilustrează în acest mod că sistemul în contracurent necesită mai puțină apă de cît cel în echicurent, în cazul aceleiași cantități de material și aceleiași cantități de impurități îndepărtate în spălare.

Fig. 1.26

1.3.4.3. - Apă reziduală de stoarcere

Se consideră o unitate cu „n” spălări, cu sistem de stoarcere și de îndepărtare a apei reziduale după fiecare spălare, conform fig. 1.27, cu parametrii K pentru fiecare ciclu.

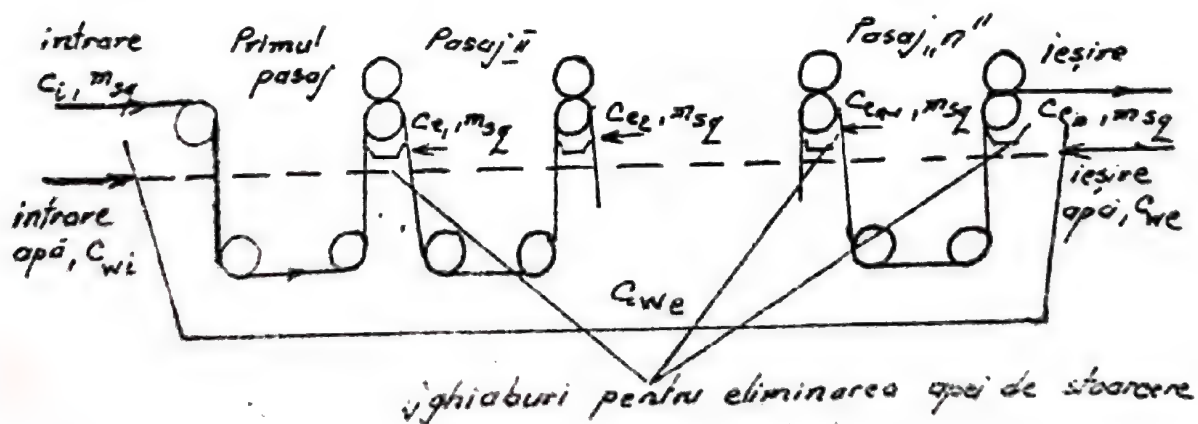


Fig. 1.27.

Din relația parametrului de spălare și a bilanțului de apă și impurități pentru o unitate, deducem că:

$$c_{en} = \frac{(1 - K^n + F \cdot K^n) c_i + F(1 - K^n) c_{wi} - (1 - K^m) \frac{K(1-R)}{R(1-K)} c_i}{(1 - K^n + F \cdot K^n) + F(1 - K^n) - (1 - K^m) \frac{K(1-R)}{R(1-K)}}$$

unde „m” este numărul punctelor de stoarcere aplicate:

$$F = \frac{S}{m_{sq}}$$

Din acest punct de vedere, conform ecuațiilor 1.13 și 1.14, fig.1.28 ilustrează o comparație între o unitate cu îndepărtarea apei reziduale de stoarcere și una fără îndepărtarea ei.

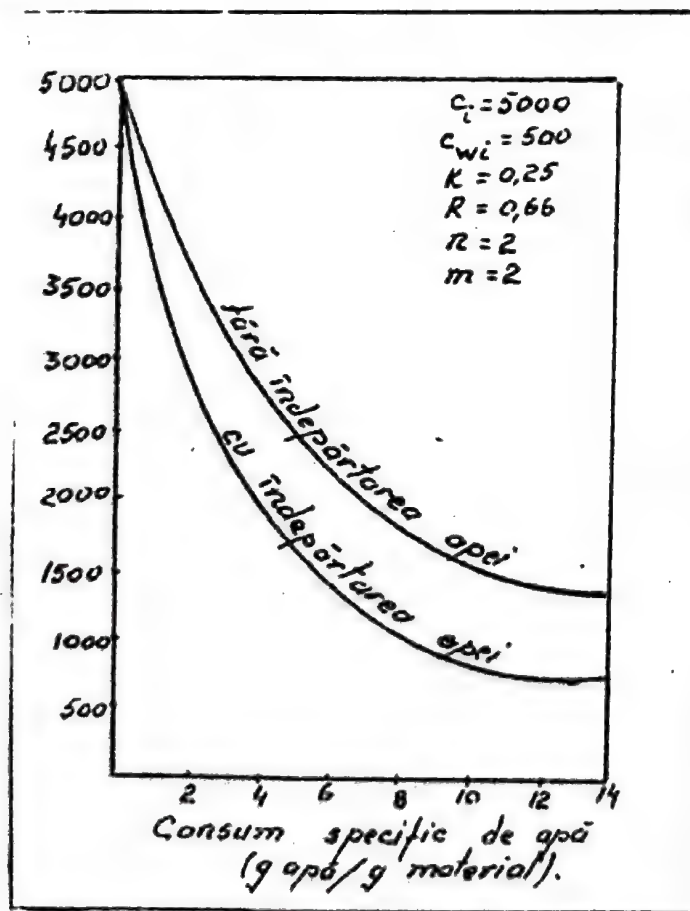


Fig. 1.28 - Spălare cu și fără eliminarea apei reziduale de stoarcere.

1.4. - Considerații practice pentru procesul de spălare

1.4.1. - Influența parametrilor de lucru

Parametrul spălării „K”, ca măsură a eficienței acestui proces, are o influență hotărâtoare în reușita operației. Valoarea sa numerică este afectată de condițiile spălării. După cum s-a subliniat anterior, valoarea sa numerică depinde de timpul țesăturii, de natura impurităților, de timpul de imersare, de modul de circulație al materialului, de temperatură, etc.

„K” este caracteristic pentru întreaga unitate de spălare și este constant numai când toți factorii de care depinde sînt constanți.

Intradevăr, parametrul spălării măsoară precizia apropierei concentrației impurităților de pe țesătură după spălare, de concentrația în soluția în care a fost spălată.

Unitatea ideală, perfect eficientă, care realizează echilibrul între țesătură și soluție și face ca aceste concentrații să fie egale, are un parametru de spălare egal cu zero.

La cealaltă extremă se găsește unitatea complet ineficientă, care nu îndepărtează impuritățile de pe țesătură, cu parametrul de spălare - 1.

Între aceste limite, orice creștere a eficienței procesului de spălare este reprezentată de o reducere a valorii parametrului „K”.

- Timpul de imersare poate fi considerat o variabilă de bază a procesului; parametrul spălării descrește cu creșterea timpului, conform diagramei din fig. 1.29.

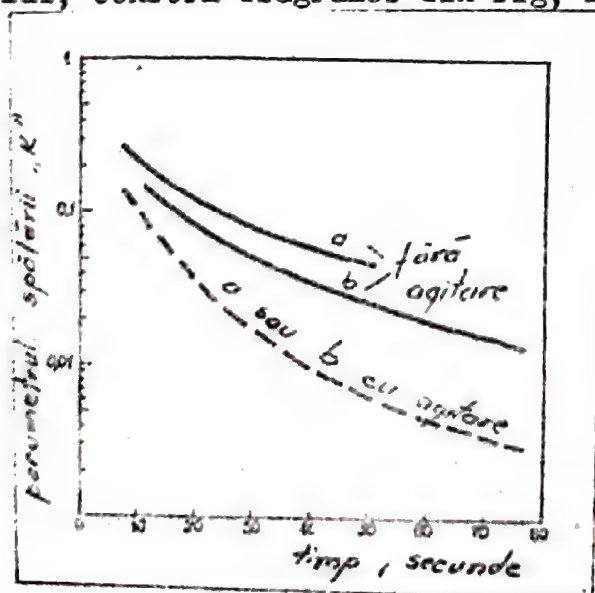


Fig. 1.29
Dependența parametrului spălării de durata de imersare.

Viteza de trecere a tesăturii prin baia de spălare are un efect definit asupra rezultatului; o viteză mai mare realizează pentru același timp de imersare un parametru „K” mai scăzut. Acest fapt este atribuit turbulenței locale cauzate de mișcarea materialului prin flotă. Fig. 1.29 ilustrează de asemenea, efectul turbulenței adiționale, cauzată de agitarea lichidului.

S-a demonstrat că și atunci când materialul staționează aproximativ 0,3 din timp în afara flotei de spălare, rezultatul este același cu cel obținut în cazul unei imersii totale (Fig. 1.30)

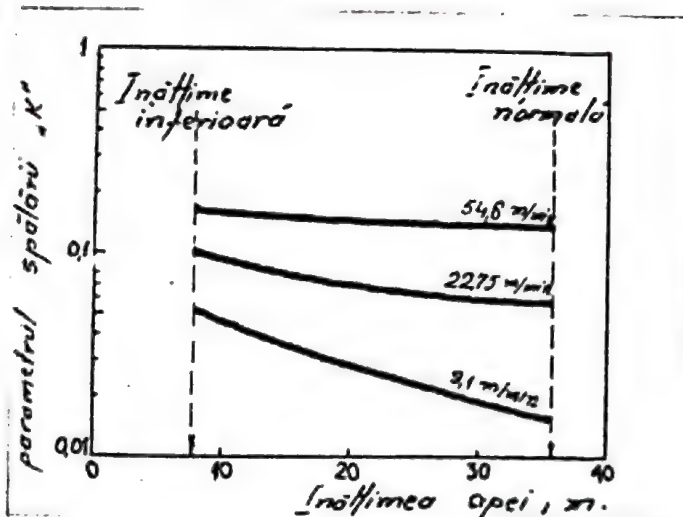


Fig. 1.30
Efectul nivelului apei asupra parametrului spălării.

Acest efect a fost cercetat prin scăderea nivelului apei, în mod gradat, până la o poziție minimă, în care numai rolurile inferioare de conducere au rămas acoperite. La o viteză mai mică a materialului, s-a observat o creștere apreciabilă a parametrului „K”. Aceasta demonstrează că orice modalitate de accelerare a interschimbului de impurități, este eficientă numai dacă influența sa este resimțită foarte aproape de suprafața materialului.

Este de așteptat că îndepărtarea eficientă a impurităților solubile în apă rezultă dintr-un flux de lichid de spălare prin interiorul materialului. Acest lucru a fost confirmat printr-o serie de experiențe, în care materialul a parcurs un spațiu așezat peste un compartiment de aspirație, sub nivelul apei, conform fig. 1.31.

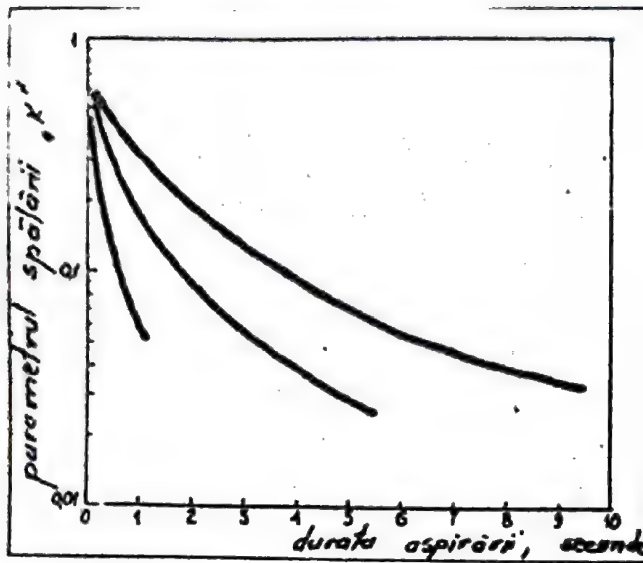


Fig. 1.31.
Efectul aspirării apei
asupra parametrului „K”

Deși aspirarea este mult mai eficientă de cît imersarea, există numeroase dificultăți de ordin practic în calea realizării unor timpi de aspirație adecvați, pentru viteze mari ale materialului.

O altă condiție, care se presupune hotărîtoare pentru reducerea parametrului spălării, este creșterea temperaturii. Efectul acesteia, prezentat în fig. 1.32, este de asemeni dependent de agitare, deși aceasta are aceeași semnificație și la temperaturi ridicate.

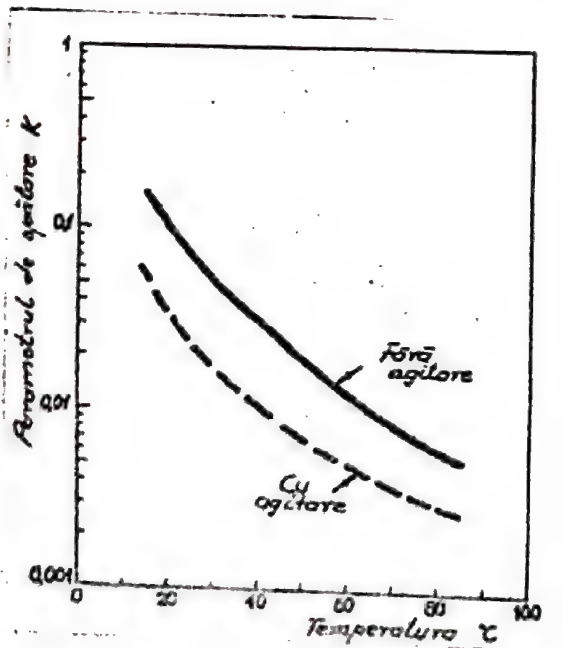


Fig. 1.32.
Dependența parametrului
spălării, de temperatura
băii.

Capitolul 2 - PREGATIREA TESATURILOR TIP BUMBAC

2.1. - Caracteristici fundamentale ale fibrei de bumbac

2.1.1. - Fibra de bumbac înainte de deschiderea capsulei (bumbacul „niciodată uscat”)

Fibrele de bumbac cresc sub formă de celule individuale care se dezvoltă din stratul epidermic al semințelor plantei bumbac, genul botanic *Gossypium* din familia malvaceelor. Ea atinge lungimea finală în cca. 2-3 săptămâni, ceea ce reprezintă cca. o treime din perioada totală de creștere; în acest timp fibra este constituită din peretele primar care înconjoară citoplasma vie din centrul denumit lumen. Depunerea straturilor de celuloză care constituie peretele secundar începe din momentul în care fibra atinge lungimea ei completă și continuă până la deschiderea capsulei. Mecanismul sintezei celulozei și formarea peretelui implică un sistem de microtubuli în stratul exterior al citoplasmei (partea vie a celulei aflată în lumen), microtubuli ce par să aibă o orientare paralelă cu microfibrilele, deși microfibrilele sînt sintetizate în mai mult de cît o singură orientare.

Peretele secundar constituie cca. 95% din celuloza totală din fibră și are o deosebită importanță pentru caracteristicile fibrei.

Pe măsură ce se depune peretele secundar descreșc progresiv sorbțiile iodului și a colorantului, cresc progresiv reținerile de deuteriu și punctele de amplitudine maximă în funcția de distribuție a ordinii laterale, ceea ce arată că o parte din celuloză, puțin ordonată este depusă alături de un material puternic cristalin.

Modificările în accesibilitate sugerează că structura de vine mai compactă, cu pori și canale mai mici între fibrilele elementare, ducînd la o descreștere a suprafețelor interne. Pe măsură ce peretele secundar se îngroașă și fibra se maturizează, are loc o interacțiune interfibrilară care duce la un compus fibrilar de mare ordonare, în care unitățile elementare sînt modest asociate între ele (prin punți de hidrogen) și plastificate cu apă.

Fibra matură în stare „niciodată uscată”, constă dintr-

un tub cilindric, încovoiat în mai multe locuri, în vederea acomodării în spațiul disponibil în capsulă. În acest tub se pot distinge următoarele straturi:

- cuticula, un strat exterior ceros care poate conține de asemenea și proteine și pectine;
- peretele primar, cu fibrilele orientate împletite într-o rețea, care conține pectine, proteine și ceruri;
- primul strat subțire al peretelui secundar, organizat oarecum diferit de celelalte straturi;
- partea principală a peretelui secundar, porțiunea principală a fibrei, compusă din straturi de fibrile separate între ele prin apă, în fibra „niciodată uscată”;
- lumenul umplut cu citoplasmă și soluții celulare.

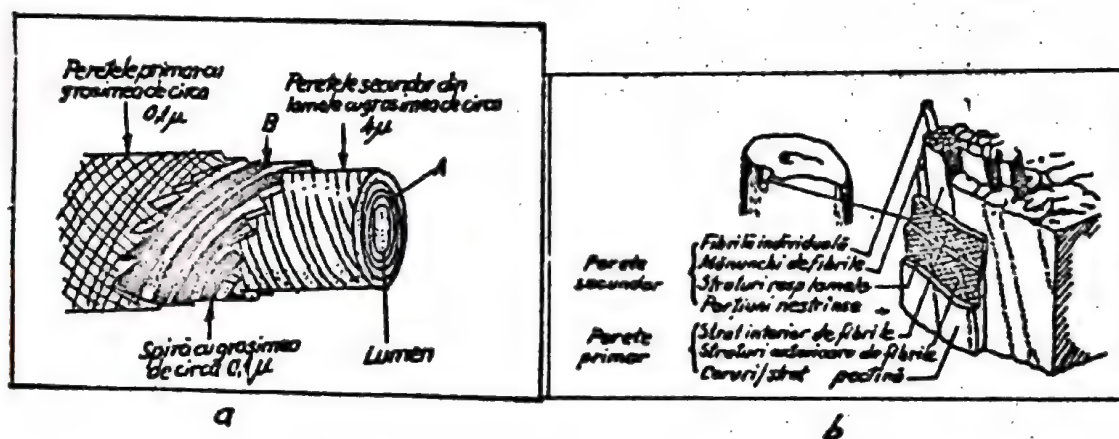


Fig.2.1. - Reprezentarea schematică a fibrei de bumbac care arată trăsăturile structurale majore și forma rotundă a secțiunii fibrei, înainte de contracția pe care o suportă fibra la prima uscare.

Cristalinitatea celulozei în peretele secundar al fibrei mature neuscate este ușor mai mare sau cel puțin egală cu cristalinitatea fibrei uscată și reudată. Totuși accesibilitatea fibrei „niciodată uscată” este mai mare (cu 50-100%) de cât a fibrei uscate. Cristalinitatea mai mare în bumbacul neuscat, indică faptul că fibrilele elementare sînt aranjate într-o stare de mare ordonare, în timp ce conținutul mare de umiditate și accesibilitatea mare constituie un indiciu că fibrilele cristaline elementare sînt înconjurate și plastificate cu apă.

Referitor la indicii fizico-mecanici, la fibrele extrase din capsula de bumbac nedesfăcută și menținute umede, se observă un tip deosebit de rezistență la rupere.

Acest comportament, observat la fibrele rupte în urma unei solicitări la întindere, indică o alunecare interfibrilară datorită plasifierii de către apă; la întindere apar legături de hidrogen ireversibile între unitățile microstructurale, datorită îndepărtării apei prin stoarcere. Curbele alungire-sarcină, pentru fibrele de bumbac „niciodată uscat” și ale celor de bumbac odată uscat și reudat, arată că alungirea la rupere ale primelor este de două până la trei ori mai mare de cât alungirea la rupere ale fibrelor reudate, modulul fiind, în medie, crescut ireversibil la uscare (Fig. 2.2.).

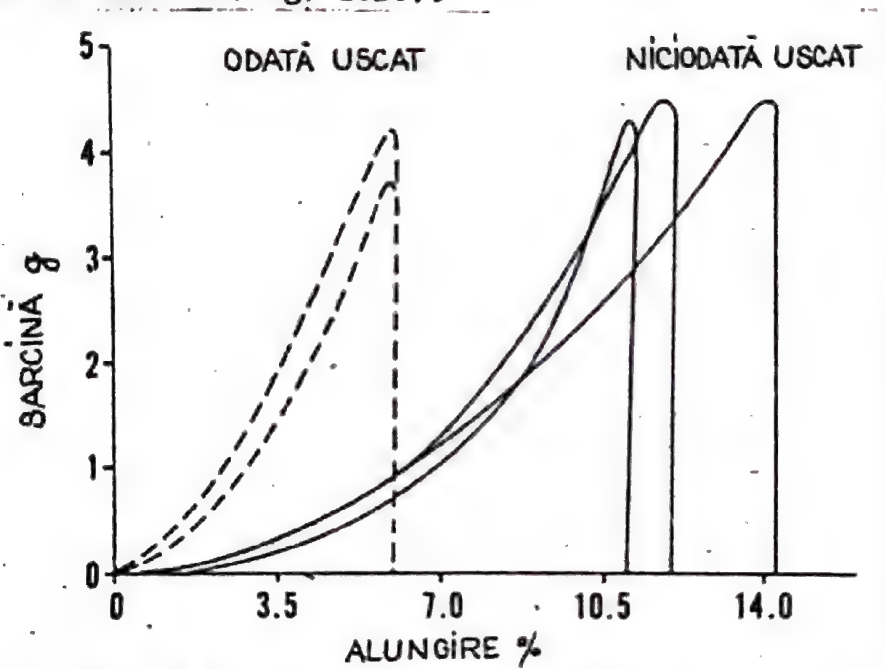


Fig.2.2. - Curbele sarcină - alungire pentru fibrele de bumbac „niciodată uscat” și odată uscat, măsurate în stare umedă.

Mobilitatea internă mare, caracteristică fibrelor de bumbac „niciodată uscat”, poate fi menținută prin împiedicarea formării legăturilor de hidrogen, ireversibile, care se produc la prima uscare. Prin introducerea de legături transversale formaldehidice sau prin grefarea de acrilamidă în condiții controlate, formarea legăturilor de hidrogen la uscare este blocată. Fibrele astfel modificate își mențin o alungire mare, repriză mare și constantă de difuziune mare.

2.1.2. - Fibra de bumbac uscată în aer

În esență, fibra de bumbac uscată în aer, poate fi privită ca o asamblare de fibrile elementare cristaline, fibrile care la rândul lor sînt asociate în unități arhitectonice mai mari, răsucite în straturi elicoidale, cu un unghi de inclinare al spiralei de cca. 22° , formînd un tub gol, colapsat. Această răsucire regulată a fibrelor este întreruptă frecvent, prin întoarcerea unghiului de inclinare al spiralei. Peste această structură este suprapusă o secțiune transversală neregulată, adesea ovală sau în formă de fasole și o mulțime de răsuciri în lungime.

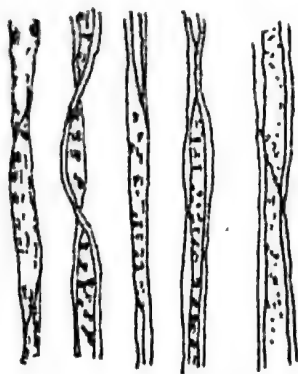


Fig.2.3. - Zone de inversiune (răsucire), ale fibrelor de bumbac colapsată (contractată prin uscare).

Deformări și tensiuni interne, caracterizează fibra uscată, la toate nivelele structurale.

Fibra ca atare nu este foarte rezistentă la rupere și se poate presupune că sub acțiunea unei sarcini se produce o alunecare a fibrilelor. Cu oît contactele de rețea între fibrile sînt mai bune, cu atît mai mare este rezistența la alunecare și cu atît mai mare este rezistența fibrei, pentru că forțele de tensiune se repartizează de la fibrilă la fibrilă, peste întreaga fibră.

Avînd în vedere sistemul elicoidal, se poate considera că deformarea acestuia implică o proporție mai mare de mișcare de alunecare a fiecărei elice singulare, pînă la cel mai mic element independent, care poate fi microfibrilar sau un aglomerat mai mare, de exemplu, macrofibrilar. Forțe superficiale între elice adiacente reduc capacitatea de alunecare și în acest mod

se caracterizează rigiditatea, modulul elastic, păstrarea formei și friabilitatea fibrei de bumbac.

O structură ideală a fibrei, care ar corespunde unei rezistențe foarte mari, ar implica o uniformitate perfectă a contactului dintre fibrile, în întregul ansamblu al substanței fibroase. Fibrele reale nu au - din nefericire - o asemenea uniformitate; dimpotrivă, densitatea de împachetare variază apreciabil în structura de ansamblu a fibrei. Se pare că această imperfecțiune de structură a fibrei de bumbac își are originea la prima uscare pe câmp. Fibra naturală din capsula nedeschisă este cu siguranță foarte bine orientată, dar în stare umflată, puțin rezistentă și de aceea susceptibilă de deformări plastice. Apa dintre fibrile se evaporă, desumflarea provoacă apropierea fibrilelor cu formarea de legături de hidrogen între ele, iar fibra „se prăbusește” sub formă de panglică. Efectul acestei comprimări se reflectă în aspectul caracteristic al secțiunii transversale, care variază de la o formă de boabă de fasole, până la o formă ovală sau aproape circulară, în funcție de grosimea peretelui. Kassenbeck a identificat o structură bilaterală a bumbacului, cu patru zone distincte, care diferă nu numai prin organizarea structurii fine, ci de asemenea, prin accesibilitatea și reactivitatea lor.



Fig.2.4. - Modelul morfologic al peretelui secundar, al fibrei de bumbac colapsate.

Zonele A corespund extremităților foarte curbate ale secțiunii și prezintă cea mai mare densitate de împachetare în structura fibrilară; sînt zonele cele mai puțin accesibile.

Zona B (partea convexă), are o structură de straturi concentrice bine definită. Această zonă este mai accesibilă pentru reactivi, de cît cele două zone A, în special în regiunile sale periferice.

Zona C, care formează partea colapsată a secțiunii transversale, este cea mai accesibilă și cea mai reactivă. Ea se caracterizează printr-o structură mai dezorganizată și mai afînată, spre deosebire de zonele A și B.

Zonele N sînt zone de graniță, neutre, între zonele A și C.

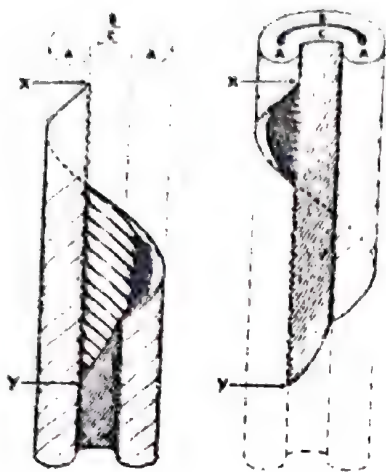
Colapsul fibrei perturbază structura fibrilară, într-o măsură dependentă de soiul bumbacului. Comprimarea fibrei determină repartiția neuniformă a legăturilor interfibrilare, dar și repartiția neuniformă a punctelor de inflexiune. De altfel, unii indici arată că perturbațiile structurale joacă un rol și în sensibilitatea mărită a fibrelor la degradări enzimaticice și la pătrunderea murdăriei grase.

Neuniformitatea de repartiție a punctelor de inversiune contribuie și la rezistența relativ mică a fibrei la sollicitări mecanice; tensiunea se concentrează în anumite sectoare, în special acolo unde distanța dintre zonele de inversiune este anormal de mare sau mică. Concentrarea mare de tensiuni poate produce ruperea prematură a fibrei.

În exploatarea practică a materialelor din bumbac intervine rar o sarcină de rupere care să provoace ruperea fibrei. Apar în schimb, sarcini mici, repetate, pre cum și sollicitări la abraziune.

În condițiile uzurii practice, mecanismul ruperii unei fibre se explică în deosebi printr-o destrămare progresivă a suprafeței fibrei și anume, pe partea concavă, cu împachetare mai slabă și mai puțin uniformă și printr-o disociere consecutivă a regiunii fibrilare astfel descoperite. Se pare că pentru acest mecanism, legăturile dintre fasciculele fibrilare, joacă un rol foarte important. Un tratament care ar contribui la o aranjare fibrilară mai regulată, ar trebui să aibă ca efect, în primul rînd, mărirea rezistenței fibrei

Fig. 2.5. - Modelul mecanismului de rupere a fibrei de bumbac colapsată.



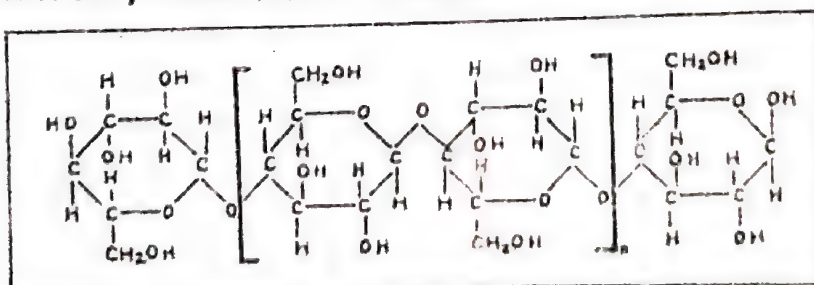
2.1.3. - Acțiunea agenților fizici și chimici asupra celulozei

2.1.3.1. - Celuloza; structură moleculară și supramoleculară

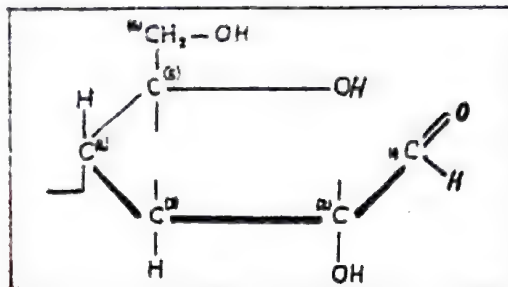
Celuloza, materialul pereților celulei plantei de bumbac, constituie unul dintre cele mai răspândite polizaharide din natură.

Analiza elementară a celulozei indică: carbon - 44,4%, oxigen - 49,4%, hidrogen - 6,2%, ceea ce corespunde formulei empirice $C_6H_{10}O_5$, respectiv $(C_6H_{10}O_5)_n$, considerând proprietățile caracteristice polimerilor înalți, pe care le prezintă celuloza.

Cu privire la structura macromoleculei, este stabilită pentru celuloză, următoarea formulă:



Inelul marginal din dreapta lanțului, $C_6H_{11}O_6$, are o grupă aldehydică mascată, în locul ei apare hidroxilul glicozidic (la C_1). Forma deschisă a acestui ciclu marginal este:



închiderea ciclului realizându-se prin legătura semiacetalică 1 - 5.

Macromolecula celulozei este deci, o moleculă filiformă, formată din resturi d-glucopiranozice, legate β -glucozidic, în poziția 1-4, prin punți de oxigen, rotite cu 180° unul față de altul.

Celuloza este considerată ca o substanță chimic omogenă și polimer heterogenă, în sensul că formula chimică este aceeași pentru toate lanțurile macromoleculare, dar lungimea lor variază. Polidispersitatea celulozei o încadrează în sistemele de polimeri -omologi.

Gradele de polimerizare stabilite de Staudinger, prin metoda viscozimetrică, indică pentru celuloza bumbacului, valoarea de 3020.

Structura chimică indicată mai sus corespunde unei structuri limite (ideale).

Pentru celulozele reale, obținute din diferitele surse generatoare, omogenitatea structurală este deranjată în diverse moduri. Astfel, se găsesc în structura macromoleculei, în cantități mici, și alte monoze, cicluri de tipul furanului, precum și unități de formă liniară, unele resturi de acizi uronici. Aceste neuniformități constituie „puncte slabe” în structura lanțului macromolecular, stabilitatea legăturilor glucozidice vecine fiind astfel micșorată.

Cu privire la structura supramoleculară, considerând asamblarea fibrilară a macromoleculelor celulozice ale bumbacului, primele elemente arhitectonice, le constituie fibrilele elementare (cristalite), care pot fi puse în evidență cu ajutorul microscopiei electronice.

Informații privind natura detaliată a fibrilelor elementare, provin de la dimensiunile celulare ale unității cristaline (difracția razelor X), de la structura hidrocelulozei și uniformizarea gradului de polimerizare (hidroliză acidă) și capacitățile relative de reacție ale hidroxizilor de la C_2 , C_3 , C_6 .

Fibrila elementară este considerată a fi complet cristalină.

Bazate pe aceste studii și pe disponibilitățile relative ale grupelor hidroxilice în rețeaua de înaltă cristalinitate a celulozei I, suprafețele idealizate ale secțiunilor transversale ale fibrilelor elementare „perfecte” pot fi reprezentate ca în fig. 2.6.

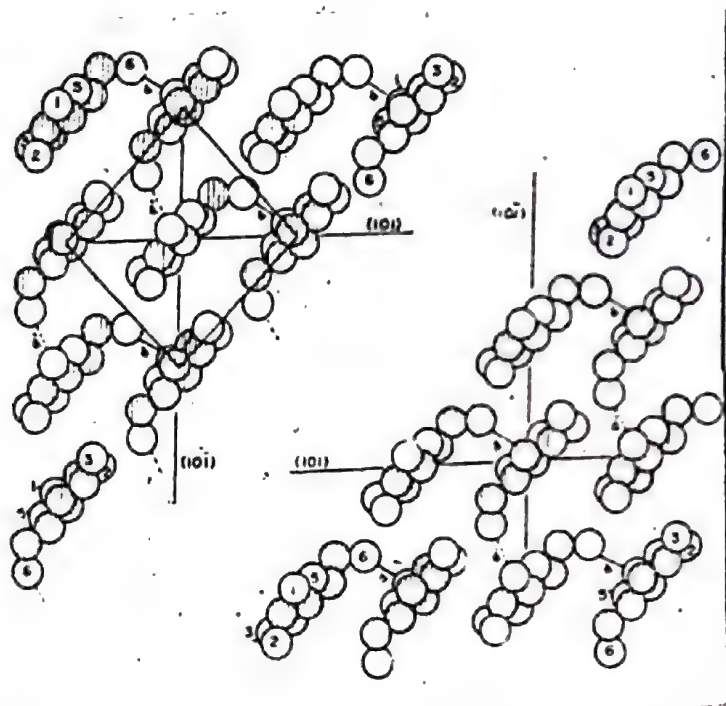


Fig. 2.6.
Modelul secțiunii
transversale a
fibrilei elemen-
tare celulozice.

Proiecția celulei elementare este redată printr-un paralelogram. Direcția catenelor macromoleculare este perpendiculară pe planul proiecției. Proiecțiile modelelor de umflare a spațiilor pentru resturile D-gluco-piranozice în stînga și în dreapta se află în planul 101, iar cele de sus și de jos se află în planul 102. Cercurile hașurate reprezintă atomii de carbon, iar cele albe indică atomii de oxigen. Legăturile de hidrogen în planurile 101 indicate prin δ și linii pline, au lun-

gimea de cca. 2,4 Å, iar cele din planurile 101, indicate prin d' și linii punctate au lungimea de 2,8 Å.

Se presupune că suprafețele reale ale fibrilelor elementare deviază într-o măsură mai mică sau mai mare de la acele suprafețe perfecte, idealizate; doar suprafețele strâns inter-pătrunse prin legături de hidrogen (care sînt inaccesibile) sînt considerate că au un grad de perfecțiune foarte apropiat de acelea din figura 2.6. În figura următoare (2.7.), aceste suprafețe sînt notate cu A. Tipul de suprafețe notate cu B deviază de la perfecțiune prin ruperea unei anumite proporții de legături de hidrogen, în timp ce tipurile de suprafețe notate cu C reprezintă ruperea unei proporții mult mai mari de legături de hidrogen.

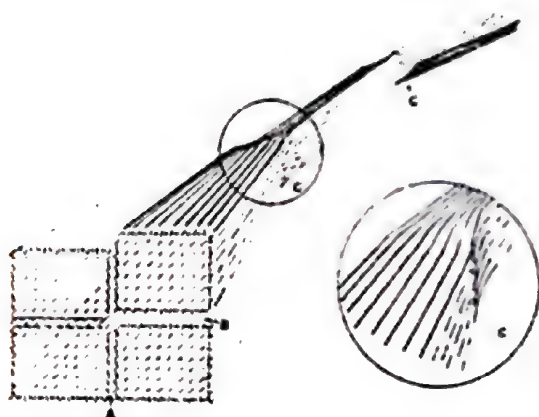


Fig. 2.7. - Reprezentarea schematică a fibrilei elementare, cu evidențierea celor trei tipuri de suprafețe.

Suprafețele indicate în figura 2.7. au următoarele semnificații:

- A - suprafețe inter-pătrunse și de mare ordonare, inaccesibile;
- B - suprafețe ușor dezordonate, ușor accesibile;
- C - suprafețe deformate și răsucite.

Tipul C de suprafețe se găsește la exteriorul segmentelor fibrilei elementare, care este supusă unor tensiuni de încovoiere-răsucire. Aceste suprafețe sînt ușor accesibile, iar legăturile glucozidice în aceste regiuni sînt în mod deosebit sensibile la atacul hidrolitic, care duce la o anumită degradare moleculară, cu formarea de hidroceluloză.

2.1.3.2. - Acțiuni de umflare și dizolvare

- Acțiunea alcaliilor și aminelor. Acești agenți pătrund între unitățile microstructurale din soluții de concentrații mici, iar din soluțiile concentrate, pătrund în fibrilele elementare cristaline, rupând legăturile de hidrogen dintre catenele macromoleculare celulozice.

Mecanismul este diferit pentru cele două tipuri de agenți de umflare. Hidroxidul de sodiu de concentrație adecvată, ca aceea folosită în mod obișnuit în mercerizare, formează un celulozat de sodiu (natriu-celuloză), prin interacțiunea ionilor de sodiu ai acestei baze tari cu hidrogenii slab acizi ai grupelor hidroxilice de la C_2 , C_3 , C_6 ; umflarea este provocată de moleculele de apă care solvatează ionii de sodiu. Dizolvarea incipientă a celulozei este limitată numai de forțele de coeziune dintre lanțurile macromoleculare de celuloză.

Amoniacul lichid (agent de umflare din categoria aminelor) rupe legăturile de hidrogen dintre macromoleculele de celuloză, datorită faptului că atomul de azot, cu electronii săi neparticipanți, este capabil să realizeze o puternică interacțiune donor-acceptor, cu hidrogenii protonizabili ai grupelor hidroxilice de la C_2 , C_3 , C_6 . Legăturile de hidrogen $OH...N$ sunt mai puternice decât legăturile $OH...O$ și astfel acestea din urmă sunt rupte și lanțurile celulozice sunt îndepărtate, moleculele de amoniac înlocuind unele sau toate legăturile de hidrogen inter și intramoleculare, care în mod normal, fixează lanțurile macromoleculare de celuloză în microstructura bumbacului.

În stare umflată, hidroxidul de sodiu separă straturile de macromolecule de celuloză din planul 101 adiacente. Se presupune că amoniacul lichid acționează în mod similar.

Când agentul de umflare este îndepărtat, legăturile de hidrogen sunt refăcute în și între straturile de macromolecule de celuloză, dar întregul proces de desfacere și refacere a legăturilor de hidrogen determină modificări în structura fină a fibrei. Secțiunea transversală a fibrei este mai rotunjită, indiferent dacă agentul de umflare este hidroxidul de sodiu sau amoniacul, dacă tratarea se face cu sau fără tensionare.

Amoniacul lichid pătrunde în bumbac și îl umflă mai repede decât hidroxidul de sodiu, dar ultimul determină o umflare

mai extensivă.

Peretele primar (dacă este intact) tinde să se contracte, limitând creșterea în diametru a fibrei, silind-o să se umfle spre interiorul ei, cu închiderea lumenului. Răsucirile în lungul fibrei descresc ca număr, iar fibrele umflate sub tensiune sînt mai liniare de cît fibrele originale sau de cît cele umflate în stare netensionată.

După aceste date morfologice se constată diferențe calitative foarte mici între fibrele umflate cu hidroxid de sodiu și cu amoniac lichid. Amoniacul determină o descreștere substanțială în lățimea fibrilei elementare (cu cca. 35%), în timp ce hidroxidul de sodiu determină o creștere mică.

Reluînd aspectele comparative ale celor două tratamente alți cercetători au găsit că ambele tratamente conduc la o fibră mai izotropă de cît celuloza bumbacului nativ și în ambele cazuri celula elementară a bumbacului nativ este expandată prin creșterea distanței între planele 101. Totuși, natura complexului de umflare format între celuloză și fiecare reactant este diferită. Modificări în dimensiunile celulei elementare, considerate în conjuncție cu rețeaua de legături de hidrogen, arată că diferențele în complexe de umflare provin în primul rînd din abilitatea fiecărui reactiv de a afecta legăturile de hidrogen în planele 002, dintre hidroxilii de la C_2 și C_6 .

Deoarece materialele celulozice pot fi considerate ca produse de descompunere ale acestor complexe de umflare, structura lor depinde de asemenea, de modul de descompunere. Modificările termodinamice care însoțesc îndepărtarea fiecărui agent de umflare, afectează în final structura rețelei.

Unghiul de orientare la reze X al bumbacului tratat cu NaOH concentrat diferă foarte puțin sau de loc față de cel al fibrelor natratate, dacă nu se aplică tensiune; dacă se aplică tensiune, unghiul descrește.

Pe de altă parte, umflarea în hidroxid de sodiu tinde să dezordonizeze fibrilele elementare, ceea ce se manifestă prin creșterea orientării față de axa microfibrilelor, de la 10° la 13° .

În timp ce umflarea fără tensionare în amoniac lichid sau în hidroxid de sodiu provoacă modificări marginale ale rezistenței la rupere a fibrelor, alungirea la rupere crește foarte mult, așa cum rezultă din tabelul 2.1., care prezintă modi-

ficările proprietăților fizice ale fibrelor de bumbac datorate tratării cu NaOH și amoniac lichid.

Tabelul 2.1.

Tratamentul	Date obținute			Repriza %	sorbția de iod mg/g	Rezis- g/tex	Alun- girea %
	cu raze X	Densi- tatea					
	Zone amorfe %	Unghiul de orien- tare, grade	g/cm^3				
Tratare cu NH_3 fără ten- sionare	61-70	30,9-32,7	1,53	9,8-10	112-155	22-25	11
Idem, cu ten- sionare	52-57	17,6-20,5	1,52	9,8-10	1135-140	31-38	3-6
Tratare cu NaOH fără tensionare	60	30,4-32,0	1,53	9,9-10	111-122	28	16
Idem, cu ten- sionare	-	21,1-21,2	1,52	9,7-10	114-119	32-35	6
Martor	24-29	32,3-35,2	1,55	7,2-8,4	36-46	26	7

Limitele reprezintă fibre cu grade foarte diferite de maturitate.

Umflarea sub tensiune sau reîntinderea în timpul umflării determină o substanțială creștere a rezistenței la rupere și o ușoară descreștere a alungirii la fibrele umflate, în orice mediu.

Configurațiile expansiunii în metacrilat ale fibrelor umflate sînt foarte diferite. În general, fibrele umflate în amoniac lichid prezintă configurații ale expansiunii asemănătoare cu bumbacul original, în timp ce fibrele umflate în NaOH prezintă o structură a porilor mai fin dispersată, izodiametrică. Configurația fragmentării fibrilelor din peretele secundar al fibrei, indică o textură mai încrețită și mai dezordonată pentru fibrele umflate fără tensionare și o textură mai orientată și mai compactă pentru fibrele umflate sub tensiune.

Atît prin tratare cu amoniac lichid, cît și prin tratare

cu hidroxid de sodiu, proporția de celuloză dezordonată este mărită substanțial - dublată sau triplată - și aceasta are o influență directă asupra densității (micșorînd-o), asupra repri-zei (care crește), și asupra accesibilității (care va deveni și ea mai mare).

În cadrul tehnologiilor de tratare chimică a materialelor celulozice, efectul tratamentelor de umflare alcalină în funcție de parametri, are o deosebită importanță.

Astfel, în soluții de NaOH, celuloza absoarbe ionii de sodiu în corelație cu concentrația soluției, conform diagramei:

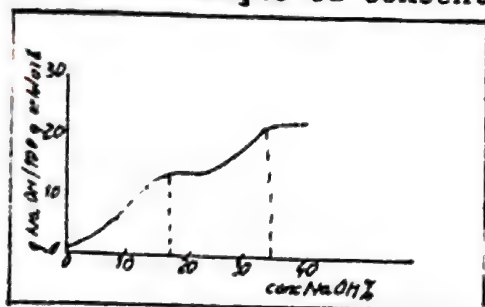


Fig. 2.8. - Absorbția NaOH, în funcție de concentrația soluției.

Se remarcă o creștere a absorbției cu concentrația de NaOH pînă la valoarea de 16%, la care rămîne constantă și o recăpătare a alurii ascendente, după concentrația de 24%. La concentrații peste 35% există o a doua zonă de constantă a absorbției.

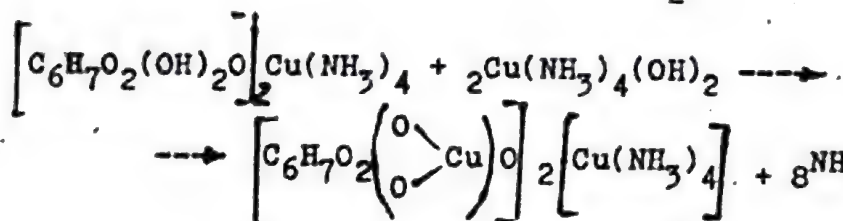
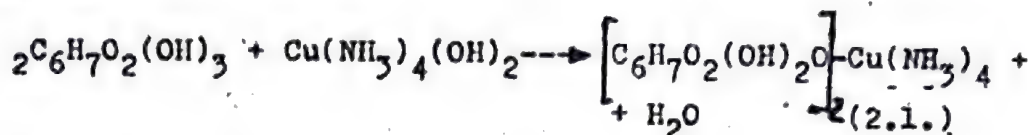
În ceea ce privește variația umflării în funcție de concentrația soluției, ea crește pînă la un punct, apoi scade iar. Pentru bumbac, umflarea maximă la 25°C este atinsă la o concentrație de 18%, iar la 0°C, la o concentrație de 12-14%. Creșterea concentrației de ioni de sodiu din interiorul fibrei, la tratarea cu hidroxid, are drept consecință o atracție osmotică a apei din soluția exterioară.

Apariția unui maxim al umflării, la o anumită concentrație, se explică prin faptul că odată cu creșterea concentrației de ioni de sodiu în soluție, se produce o reîmpărțire a apei de hidratare din soluția concentrată, adică hidratarea noilor ioni se realizează pe seama ionilor existenți în fibră. Scade deci hidratarea ionilor absorbiți în fibră și corespunzător, umflarea.

Umflarea fibrei crește cu scăderea temperaturii; astfel la 18°C, într-o soluție de 22% NaOH, diametrul fibrei crește cu 10%, la 0°C cu 48%, la -10°C cu 66%.

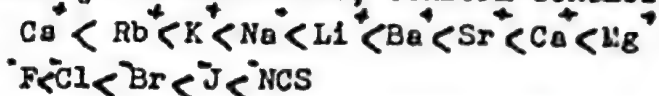
Reacția dintre celuloză și NaOH este însoțită de degajare de căldură și aceasta explică corelația exprimată.

- Acțiunea soluției amoniacale de oxid de cupru: Este o acțiune specifică de umflare și dizolvare, datorită formării unei combinații chimice complexe cu celuloza, solubile în exces de amoniac:



Acțiunea soluției cuproamoniacale asupra celulozei formează baza procedurii de obținere a fibrelor de celuloză regenerată cuproamoniacale și a determinării gradului de polimerizare a celulozei.

- Acțiunea unor săruri asupra celulozei este de asemenea de umflare și de dizolvare, conform schemei:



- Acizii minerali concentrați, în anumite condiții umflă fibrele celulozice, putând merge până la dizolvarea lor.

Astfel, asupra bumbacului, acidul sulfuric concentrat are efecte diferite, în funcție de temperatura și concentrația de tratare. Trebuie precizat că este vorba de acțiuni de scurtă durată, care nu duc la dizolvarea fibrelor.

La concentrații de 65-70%, acidul sulfuric dizolvă celuloza, la o temperatură de 5-10°C. Din această soluție, celuloza poate fi regenerată prin diluare cu apă, săruri, obținându-se „amiloidul”, care prezintă roentgenograma celulozei regenerate.

În funcție și de alți factori ca structura fibrelor și a țesăturilor, alternarea tratamentului acid cu mercerizarea propriuzisă, se obțin efecte de pergamentare (articole „Opal”, „Transparent”), sau modificarea tușului țesăturii, care devine „linoasă”.

Efectele pot fi obținute și local, prin rezervarea unor porțiuni ale materialului, înainte de aplicarea tratamentului acid.

Efecte asemănătoare se pot obține și prin acțiunea acizilor fosforic, azotic, clorhidric sau a clorurii de zinc.

2.1.3.2. Acțiuni care provoacă degradarea celulozei

Considerându-se structura lanțului macromolecular, degradările celulozei se produc datorită următoarelor cauze:

- Stabilității reduse a legăturilor glucozidice dintre inelele elementare, la acțiunea agenților chimici;
- transformării hidroxililor în grupe carbonilice sau carboxilice, la oxidare,
- influenței exercitate de noile grupe provenite din oxidare asupra stabilității legăturilor glucozidice,
- existenței în lanțurile macromoleculare de celuloză, a „punctelor slabe”, determinate de deranjarea omogenității structurale a lanțurilor prin inele deschise, inele de tip furanozic, grupe carboxil, etc.

În cursul tratamentelor chimice, degradarea celulozei se poate produce prin: -hidroliză, oxidare, acțiuni termice, acțiuni fotochimice, acțiuni biochimice.

După diversele condiții de degradare a celulozei, se pot forma două tipuri de degradare și anume:

- degradări evidente, cu scăderea gradului de polimerizare
- degradări mascate, caracterizate prin sensibilitate crescută la acțiunile ulterioare, deși gradul de polimerizare rămâne intact.

Primul tip se produce de regulă prin ruperea legăturilor glucozidice sub acțiunea hidrolitică a acizilor, a apei la temperaturi ridicate, sub acțiunea agenților termici, fotochimici și biochimici, a acțiunilor mecanice energice. De asemenea, depolimerizarea se mai poate produce și sub acțiunea oxidanților, în anumite condiții, ca un fenomen paralel cu acel al oxidării grupelor hidroxilice.

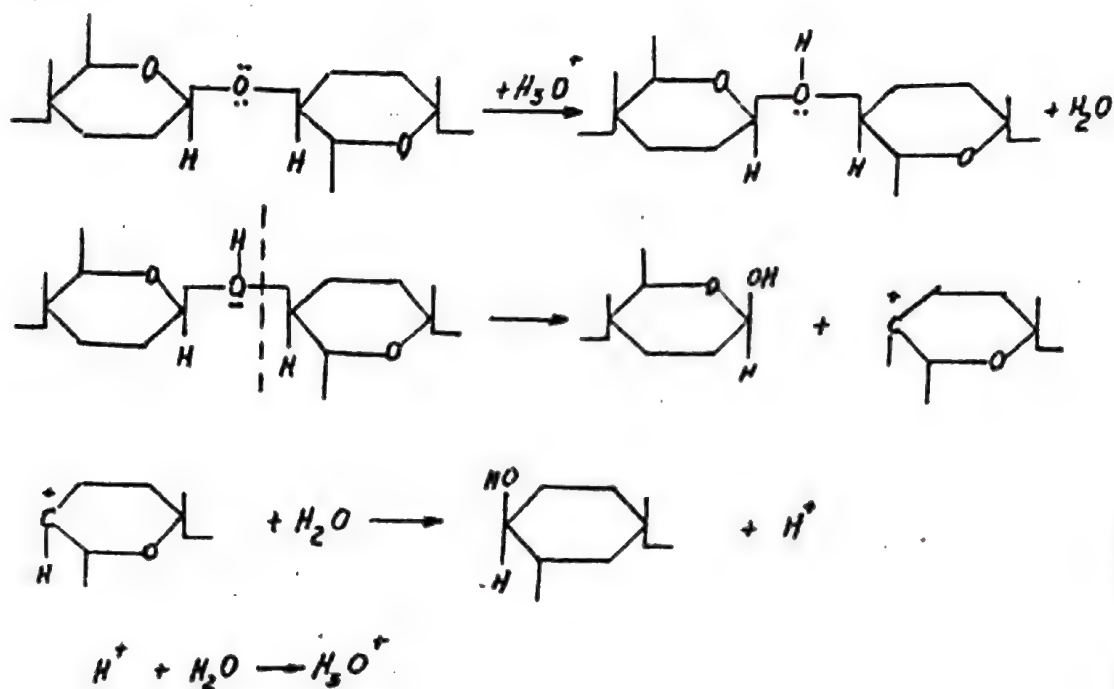
Al doilea tip de degradare se produce sub acțiunea oxidanților asupra grupelor -CH, a căror modificare chimică duce la scăderea legăturilor glucozidice și în consecință, la creșterea sensibilității materialului la tratamente ulterioare, în urma cărora se evidențiază și depolimerizarea.

Hidroliza celulozei se produce sub acțiunea soluțiilor apoase ale acizilor, sau sub acțiunea apei la temperaturi ridicate. În hidroliză acidul are rol de catalizator, prezența lui contribuind la creșterea vitezei de reacție.

Mecanismul reacției de hidroliză însumează hidroliza legăturii glucozidice cu mecanismul pătrunderii reactivului în fibră.

În apă distilată, hidroliza celulozei nu se desfășoară de cît cu o viteză mică, chiar la temperaturi ridicate. În prezența unor cantități mici de ioni de hidrogen, viteza reacției crește brusc.

Ionii de hidroxoniu apăruiți formează cu celuloza un complex nestabil, prin adiția ionului de hidrogen la oxigenul glucozidic, polarizînd astfel legăturile învecinate și deformînd norul lor electronic în așa măsură, încît una din legături se rupe cu formarea unei grupări hidroxilice și a ionului reactiv carboniu.



La limita reacției de hidroliză se obține glucoza.

Produsele hidrolizei parțiale provocate de acizi conțin hidroceluloze, caracterizate chimic prin prezența funcțiilor aldehydice de tip semiacetalic ciclic, grup terminal al oricărui lanț glucozidic.

În realitate, hidrocelulozele nu se deosebesc din punct de vedere chimic de celulozele inițiale. Grupele aldehydice apărute, provin din faptul că numărul lanțurilor crește prin rupere, iar ca și la lanțurile inițiale, unul din inelele terminale are o grupă aldehydică, ceea ce explică creșterea capacității de

reacție.

În hidroliza parțială se găsesc diferite trepte de depolimerizare.

Hidrocelulozele sînt deci amestecuri de celuloze nemodificate, cu produsele ei de hidroliză în diferite trepte. Există deci certitudinea că nu există o diferență fundamentală de natură, între o celuloză degradată și o celuloză normală, ci o diferență a numărului funcțiunilor terminale, adică o diferență a lungimii lanțului macromolecular.

Trebuie remarcat că numărul funcțiilor aldehidice prezente într-o hidroceluloză rămîne mereu destul de mic, chiar dacă degradarea devine importantă, adică gradul de polimerizare atinge o valoare destul de scăzută. Ilustrarea acestei remarcă este clară, prin următorul exemplu: numărul funcțiunilor aldehidice terminale, a unei viscoze degradate, trece de la 2,5 la 4 milifuncțiuni/100 g, cînd gradul de polimerizare variază de la 250 la 150.

Între gradul de polimerizare și numărul de funcții aldehidice terminale - X - exprimate în milifuncțiuni aldehidice pentru 100 g material, există relația:

$$X = \frac{100 \cdot 1000}{162 \cdot \text{GN P}}$$

Fibrele celulozice care au suferit o acțiune hidrolitică, odată cu scăderea gradului de polimerizare, pierd din rezistență, ca rezultat al ruperii lanțurilor macromoleculare, iar la o treaptă avansată de acțiune a acizilor, fibra devine friabilă. În paralel cu gradul de degradare crește și dolubilitatea în soluții diluate de hidroxizi alcalini, proporția de substanțe solubile în apă și capacitatea de reducere (ilustrată prin indicii de Cu și iod).

Un aspect deosebit de important pentru tratamentele acide, este acel al vitezei cu care se desfășoară hidroliza. S-a stabilit că hidroliza se desfășoară la început cu viteză mare, ulterior ea scade. Explicația acestui fenomen trebuie căutată în accesibilitatea diferită a zonelor cristaline și amorfă.

Figura 2.9. exprimă viteza de hidroliză, prin scăderea în timp a rezistenței la rupere, a unui material celulozic,

tratat cu o soluție de HCl.

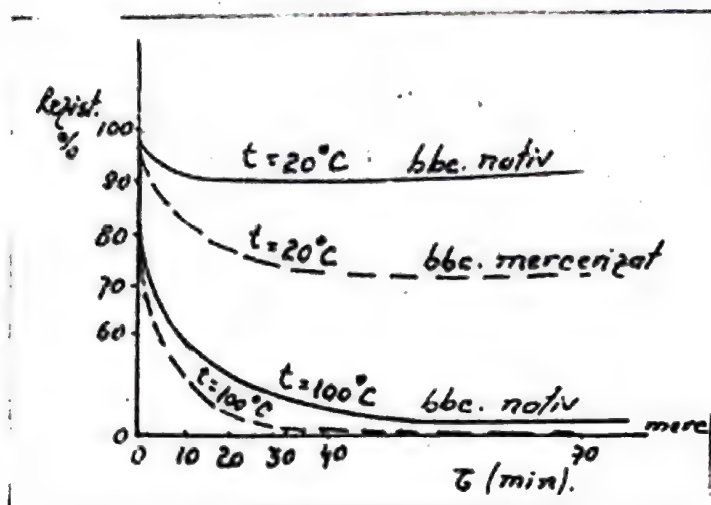


Fig. 2.9. -Exprimarea vitezei de hidroliză, la un material celulozic nativ și mercerizat.

Hidroliza bumbacului mercerizat se desfășoară de 2,5 ori mai repede de cât a celui nativ.

Faptul că viteza de hidroliză este mai mare în primul stadiu al procesului arată pericolul tratamentelor acide, gregit sau neatent efectuate, în finisarea bumbacului. Pericolul este cu atât mai mare pentru bumbacul mercerizat.

Viteza hidrolizei este puternic influențată și de concentrația acidului folosit (Fig. 2.10).

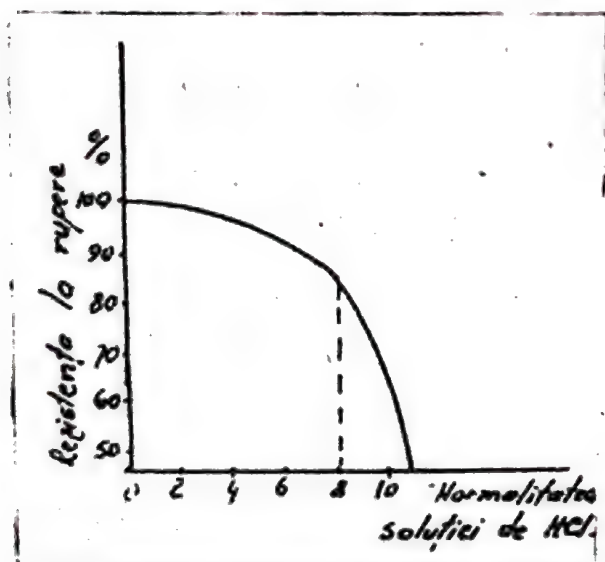


Fig. 2.10 -Exprimarea vitezei de hidroliză, în funcție de concentrația acidului.

Când concentrația acidului depășește 8N, viteza de hidroliză crește considerabil.

Trebuie precizat că în tehnologiile de finisare a materialelor celulozice se folosesc curent tratamente cu acizi diluați. În aceste situații trebuie găsite corelațiile optime între

parametrii de bază: concentrația soluției, temperatură, durată și natura acidului.

Pentru primii trei parametri există o serie de date experimentale, verificate în practica industrială.

Astfel, temperatura și durata influențează mai mult scăderea rezistenței țesăturii, de cât concentrația. Exemplu: prin dublarea duratei de tratare, la temperatură și concentrații constante, degradarea, evaluată prin indicele de cupru, crește cu 50%. La durată și concentrație constantă, ridicarea temperaturii cu 10°C , determină o creștere a puterii reducătoare cu 130%.

În ceea ce privește natura acizilor, acizii minerali sînt cei mai periculoși, deși cei mai folosiți în practică. Acizii organici au o influență mai puțin însemnată asupra fibrelor celulozice, cu excepția acidului oxalic, care poate provoca degradări mai avansate. De regulă, în practica industrială, se folosesc acizii acetic și formic, care dau degradări neînsemnate în condițiile tehnologice normale.

În ceea ce privește acizii minerali, folosirea lor în concentrații de pînă la 2-8 g/l, la temperaturi scăzute, nu este periculoasă ca atare. Pericolul apare însă, după o spălare insuficientă, cînd în procesul de uscare acidul se concentrează, odată cu apariția parametrului cel mai grav - temperatura. În aceste condiții pot apărea degradări locale, de cele mai multe ori, ireversibile.

Degradarea oxidativă. În practică, prin degradare oxidativă, se înțeleg toate degradările datorate albirii, care sînt localizate neuniform și care afectează celuloza. Sînt deci degradări cauzate în mod evident de către o cataliză heterogenă.

Prin acțiunea oxidanților asupra celulozei rezultă produși cu compoziție chimică diferită de cea a celulozei inițiale numiți oxixeluloze.

Trebuie precizat că noțiunea de oxixeluloză nu corespunde unui singur compus chimic, ci unei serii de produse de oxidare cu însugiri chimice destul de diferite.

Practic, oxixelulozele sînt amestecuri de celuloze neatacate, cu diferiți produși de oxidare.

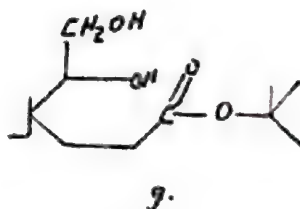
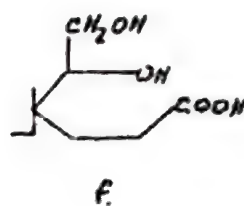
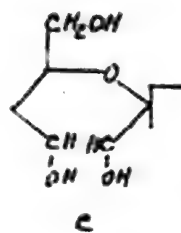
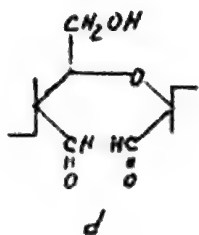
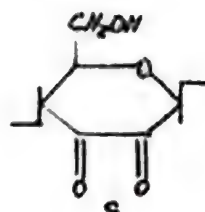
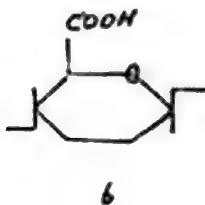
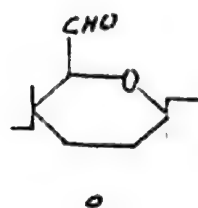
De semnalat, că în afara faptului că distrugerea oxidativă poate fi influențată și de „punctele slabe” ale macromoleculii, rezultatul oxidării depinde și de accesibilitatea dife-

rită, la regiunile neorientate și orientate ale celulozei.

Din punct de vedere chimic, fenomenul trebuie explicat prin prisma concordanței dintre diferitele posibilități de reacție ale oxidanților și posibilitățile de oxidare pe care le oferă celuloza.

După Staudinger, celuloza poate fi oxidată prin cel puțin 7 reacții:

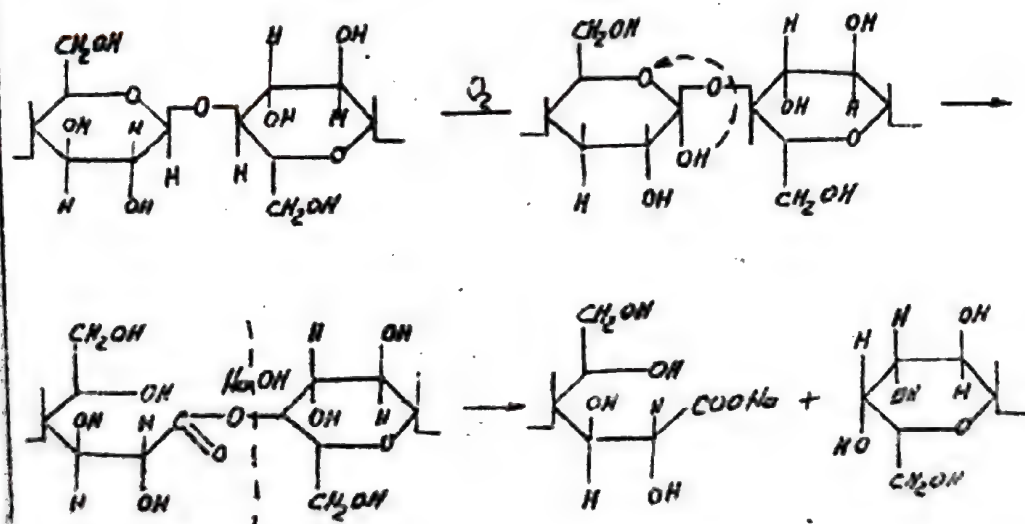
- a)-oxidarea grupelor -OH primare, la grupe aldehydice
- b)-oxidarea grupelor -OH primare, la grupe carboxilice
- c)-oxidarea grupelor -OH secundare, la grupe cetonice
- d)-oxidarea grupelor -OH secundare și scindarea legăturii C_2-C_3 în grupe aldehydice
- e)-oxidarea grupelor -OH secundare, la grupe carboxilice
- f)-oxidarea grupelor aldehydice tautomere, la grupe carboxilice
- g)-Formarea esterilor de celuloză.



După tipul (a) acționează acidul cromic, după tipul (b) bioxidul de azot, acidul periodic după tipul (d), cloritul de sodiu după tipul (f). De menționat că acțiunea cloritului de sodiu asupra unui material nealterat, nu dă naștere la degradări deoarece reacția are loc numai la grupa aldehydică terminală a lanțului macromolecular. Totuși, asupra unui preparat celulozic supus oxidării prealabile cu acid periodic, cloritul oxidează dialdehid-celuloza, în produși de tipul (e).

În cazul substanțelor folosite curent în albirea materialelor celulozice - hipocloritul de sodiu și apa oxigenată - s-a dovedit că oxidarea celulozei nu decurge după criterii specifice, întrucât pot interveni toate tipurile de reacții. În ceea ce privește proporția de grupe oxidate, ea este mult mai mică în cazul apei oxigenate față de aceea rezultată din acțiunea hipocloritului.

O acțiune deosebită, care provoacă ruperea lanțului macromolecular al celulozei, o prezintă oxigenul atmosferic, în mediu alcalin. Are loc, în aceste condiții oxidarea la C_1 , cu formarea unei grupe esterice, urmată de migrarea hidrogenului de la C_1 la C_5 și ruperea ciclului glucopiranozic, pentru ca apoi, hidroxidul de sodiu să scindeze legătura esterică dintre cicluri



Din diversitatea de oxixeluloze care se pot forma sub acțiunea celor mai mulți oxidanți, se desprind două tipuri importante și anume:

- oxixeluloze reducătoare
- oxixeluloze acide

Trebuie precizat că aceste două tipuri sînt limită, în practica industrială obținindu-se de regulă, amestecuri în diferite proporții din ambele tipuri.

Nu rare ori, problema se complică și prin formarea de hidrocéluloză.

Apariția oxixelulozelor nu este imediat aparentă, ca în cazul degradării hidrolitice, unde există legitatea că odată cu creșterea gradului de hidroliză, scade gradul de polimerizare și rezistența materialului.

Totuși, integritatea materialului oxidat este aparentă; după tratarea materialului cu alcali diluați, sau chiar cu apă fierbinte, apare depolimerizarea.

Formarea de grupe aldehydice și acide determină sensibilizarea legăturilor glucozidice vecine.

Sistematizînd proprietățile oxixelulozelor, acestea se prezintă astfel:

- Caracteristici comune:
 - conținut crescut de oxigen, față de celuloza nativă,
 - apariția grupărilor -carbonilice și carboxilice,
 - scăderea rezistenței legăturii glucozidice, la acțiunea alcaliilor,
 - creșterea solubilității în alcalii
- Caracteristici specifice:
 - Oxixeluloze cu caracter reducător:
 - indici de iod și de cupru mari,
 - capacitate de combinare cu hidroxilamina, fenilhidrazina
 - Oxixeluloze cu caracter acid:
 - afinitate față de coloranții cationici (indici de metilen, mari),
 - indici de iod și de cupru mici

Degradarea termică. În practica textilă degradarea termică este de regulă însoțită de degradarea hidrolitică (acțiunea apei în procesul de uscarea), ca și de oxidare (acțiunea oxigenului din aer).

După Tang, în degradarea termică a celulozei se pot deosebi următoarele patru faze:

- desorbția apei legate fizic ($25^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$)
- îndepărtarea apei structurale ($150^{\circ}\text{C} - 240^{\circ}\text{C}$)
- desfacerea termică a legăturilor glucozidice și altor legături: C-O și C-C ($240^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$)
- formarea unei substanțe asemănătoare grafitului, (peste 400°C).

Cercetătorii au stabilit că în urma tratamentului termic scade rezistența la rupere, alungirea, rezistența la îndoiri repetate, gradul de polimerizare, sorbția de colorant și higroscopicitatea, crește gradul de cristalinitate, densitatea, numărul grupărilor acide, etc.

Degradarea termică este influențată de acțiunea simultană, a mai multor factori:

- Felul tratamentului termic: S-a stabilit că în cazul tratamentului termic de contact, la călcare, reacția este mai lentă, de cît în cazul tratamentului termic prin convecție. Se explică acest fenomen, prin faptul că la călcare materialul nu este în contact cu atmosfera și se manifestă numai acțiunea oxidativă a oxigenului, din mica cantitate de aer înglobată în capilarele țesăturii.

S-a stabilit însă, scăderea capacității de vopsire, după un tratament termic prin contact, în special cu coloranții cu molecule mari.

- Atmosfera, influențează și ea degradarea termică. Umiditatea accentuează pierderea de greutate, deoarece oxigenul și umiditatea, la temperaturi înalte, au efecte însumate din punct de vedere al degradării chimice. În paralel cu creșterea umidității, crește rigiditatea fibrelor și numărul de ruperi ale lanțului macromolecular.

În atmosferă de aburi saturați, cu excluderea oxigenului, degradarea termică este mai mică.

- Temperatura are un rol hotărîtor în degradarea termică. Agster, studiind efectele tratamentelor termice pe un material

celulozic, a delimitat trei faze in cadrul acestui proces:

- pînă la 140°C , o degradare hidrolitică,
- la 140°C începe oxidarea în aer,
- după 150°C începe și continuă în paralel, descompunerea termică.

- Durata: S-a stabilit, pentru durate scurte, pînă la 10 minute, că scăderea gradului de polimerizare (deci semnala-rea degradării hidrolitice), este maximă, în faza inițială a tratamentului termic (Fig.2.11)

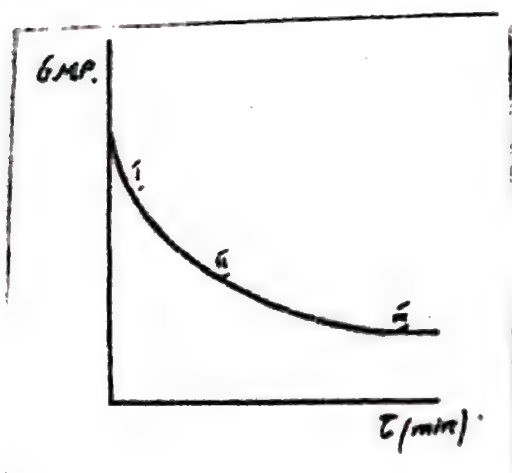


Fig.2.11 - Dependenta gradului de polimerizare, de durata tratamentului termic.

Panta abruptă din prima fază a curbei indică că viteza degradării hidrolitice este mare, pînă cînd conținutul de umiditate scade sub o limită minimă. În acest proces de degradare parțială, apa are un rol activ, cu dublu caracter: pe de o parte, prin favorizarea hidrolizei mărește efectul de degradare, iar pe de altă parte, încetinește încălzirea țesăturii, micșorînd durata fazei inițiale.

- Natura materialului, influențează deasemeni, degradarea termică. În aceleași condiții de tratare termică, celulozele cu grade de polimerizare mai mari suferă degradări mai pronunțate, la aceleași durate.

În cazul țesăturilor tratate prin fierbere și albire și degradate hidrolitic sau oxidativ, cele din urmă sînt mult mai sensibile la degradarea termică. Pentru același grad de polimerizare inițial, scăderea procentuală a rezistenței la rupere este mai mare la materialul degradat oxidativ.

Pentru practica finisării materialelor textile, este de reținut importanța pe care o prezintă parametrii, în procesul degradării combinate (termice și hidrolitice), în cadrul uscării. Din datele obținute în condiții extreme, pot fi stabilite concluzii asupra condițiilor tehnologice de uscare:

- materialul să nu fie supus la o temperatură prea ridicată, la începutul procesului de uscare,

- o depășire a temperaturii peste 100°C provoacă pierderea capacității de absorbție a apei și de umflare.

Degradarea fotochimică. Procesul destrucției fotochimice a celulozei prezintă o deosebită importanță, deoarece materialele textile se găsesc practic întotdeauna în contact cu lumina solară, sub acțiunea căreia suferă degradări, îmbătrănesc.

S-a observat că celuloza reține din spectrul luminii solare (290-700 nm) numai radiațiile cu lungimi de undă mai mici de cît 400 nm. (radiații ultraviolete).

Astfel, o țesătură de bumbac expusă la acțiunea razelor ultraviolete prezintă după 6-7 zile, scăderi sensibile în greutate, ceea ce dovedește că aceste radiații ale spectrului sînt cele mai energice, în distrugerea celulozei.

Celuloza se degradează în regiunea spectrală cu lungimi de undă de 200 - 400 nm. pentru că aceste radiații au energia corespunzătoare ruperii unor legături chimice.

Astfel: $\lambda = 200 \text{ m} \dots\dots\dots 142 \text{ Kcal/mol}$

$\lambda = 300 \text{ m} \dots\dots\dots 95 \text{ Kcal/mol}$

$\lambda = 350 \text{ m} \dots\dots\dots 82 \text{ Kcal/mol}$

$\lambda = 400 \text{ m} \dots\dots\dots 71 \text{ Kcal/mol}$

Pentru scindarea legării C-C este necesară o energie de 80 Kcal iar pentru scindarea legăturii C-O-C, 88 Kcal/mol. Rezultă că scindarea catenelor poate avea loc, în măsură egală, la pozițiile $\text{C}_1\text{-C}_2$ și $\text{C}_1\text{-O}$.

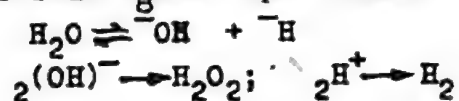
Prin iradiere în vacuum se separă din celuloză un gaz alcătuit din H_2 , CO și CO_2 ; se observă în același timp scăderi ale gradului de polimerizare și creșteri ale conținutului de grupări funcționale nehidroxilice.

Cele menționate confirmă ipoteza unor scindări fotolitice care se desfășoară în paralel cu fenomene fotooxidative; Lanțurile macromoleculare sînt scindate fotolitic, iar grupele carbonilice sînt inițiatoarele reacțiilor fotochimice.

O parte din cuantele de lumină absorbite duc la oxidarea grupelor alcoolice.

Procesul fotochimic al destrucției decurge după tipul reacțiilor în lanț, prin intermediul radicalilor liberi. Se presupune că procesul oxidativ are loc cu prioritate la C_6 și la C_1 , de cât în pozițiile 2 și 3 ale verigii elementare.

Numeroși cercetători au identificat - atât pe suprafața țesăturilor expuse la lumină, cât și în capilarele acestora - apa oxigenată, care s-ar forma după schema:



Ioni Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} favorizează destrucția fotochimică, în ordinea menționată.

Degradarea biochimică. În diferite împrejurări fibrele celulozice pot fi degradate de acțiunea ciupercilor și bacteriilor. Prezența pe fibră a unor terenuri de cultură (de pildă amidonul din apretare), depozitarea în magazine umede și neaerisite sînt factorii care pot favoriza degradarea biochimică a bumbacului.

S-a stabilit că țesăturile sînt degradate de către microorganisme la un conținut de peste 9% umiditate.

La umidități în țesătură între 10-20% se dezvoltă ciupercile, iar la peste 20%, bacteriile.

De asemenea, intervine în mod hotărîtor și umiditatea relativă a aerului, care într 75-95% este favorabilă dezvoltării microorganismelor.

Acțiunea microorganismelor produce în primul stadiu o hidroliză provocată de enzimele celolază și celobiază. În stadiul următor, glucoza fermentează mai departe (sub acțiunea zimazei), cu producere de acid acetic, butilic, lactic. Sub acțiunea unor bacterii anaerobe, fermentarea poate merge pînă la metan și bioxid de carbon (fermentare metanică) sau la hidrogen, bioxid de carbon, acizi grași inferiori (fermentare de hidrogen).

În practica finisării textilelor, degradarea biochimică în afara faptului că determină scăderi locale de rezistență, este generatoare de inegalități și pete la vopsire.

2.1.4. - Însoțitorii naturali ai celulozei bumbacului

Fibrele naturale vegetale sînt constituite nu numai din celuloză pură, ele conțin, mai mult sau mai puțin, substanțe însoțitoare diferite, cărora li se atribuie în operațiile de prelucrare mecanică sau chimică, un anumit loc.

Fibrele de bumbac reprezintă forma celei mai pure celuloze native, fiind constituite din:

- o componentă principală, celuloza, în proporție de 85-90% din totalul greutății fibrei, și
- o fracțiune necelulozică, formată din așa numitele „incruste” sau „însoțitori ai celulozei”, sau „impurități naturale” ale fibrei.

Cunoașterea acestor componente necelulozice ale fibrei este deosebit de importantă, deoarece tocmai îndepărtarea acestora constituie obiectivul operațiilor de curățire și albire a produselor din bumbac și în aceste substanțe variază cantitativ, după calitatea (sortul) plantei, condițiile climaterice, gradul de maturizare al fibrei, etc.

Limitele între care se găsesc, de regulă, aceste componente în fibra de bumbac sînt:

- celuloză	85-90%
- ceruri	0,5-1%
- pectine	0,5-1%
- proteine	1-2%
- săruri minerale	0,5-1%
- pigmenți	2-4%
- hemiceluloze	1-3%

2.1.4.1. - Substanțele ceroase

Cerurile constituie un grup important de constituenți necelulozici ai fibrelor de bumbac, ele fiind socotite mult timp, principala și unica cauză a hidrofobiei bumbacului nativ.

Inițial s-a considerat că fibra de bumbac ar avea o cuticulă constituită dintr-o peliculă ceroasă, sub forma unui invelig, iar ceara s-ar găsi într-un strat subțire, de grosime constantă (0,015-0,025), la suprafața fibrei. Această interpretare ar explica rolul cerii în filarea bumbacului, în sensul reducerii coeficientului de frecare de la 0,7 (la fibra complet decerată), la 0,25.

Pentru a putea explica modul de acțiune al agenților chimici asupra cerurilor bumbacului, se impune cunoașterea componentilor individuali ai substanțelor ceroase.

Astăzi se cunoaște pînă în detalii compoziția chimică a cerurilor. Ele sînt esteri ai acizilor monobazici superiori cu alcooli primari superiori (din seria alifatică), în amestec cu acizi grași liberi, alcooli liberi și hidrocarburi parafinice.

Au fost identificați alcoolii cu un număr de 24-30 atomi de carbon și acizii corespunzători, precum și acizii palmitic, stearic și oleic, în proporție de cca. 15-20% din totalul acizilor componenți. S-au mai identificat hidrocarburi alifatice superioare, de tipul $C_{30}H_{62}$ (tricosantanul), și $C_{31}H_{64}$ (hentriacontanul). Nu s-a identificat glicerina.

Tonn și Schoch au obținut următoarele date referitoare la compoziția chimică a cerurilor:

- acizi grași nesaturați 7%
- acizi grași saturați.....24%
- nesaponificabile.....69%
- din care: alcooli.....52%
- sterine10%
- hidrocarburi.....7%

Prezența cerurilor în fibre este favorabilă proceselor de filare și țesere, dar în operațiile din finisare, ele împiedică, datorită proprietăților lor hidrofobe, pătrunderea reactivilor în interiorul fibrei.

Unii cercetători admit că numai substanțele ceroase contribuie la hidrofobia bumbacului crud, adică la absorbție și udare limitată.

L. Kollmann a stabilit însă, că creșterea capacității de sorbție a apei, nu este proporțională cu degresarea fibrei. Din cercetări imediat precedente, sînt cunoscute posibilități după care este posibil de a obține un material suficient de hidrofil, printr-o albire cu clorit de sodiu, fără a minimaliza simțitor conținutul de ceruri.

Plecînd de la presupunerea că conținutul de ceruri crește cu dezvoltarea fibrei, Heyn a încercat să stabilească o relație cantitativă între cantitatea de ceruri și maturitatea fibrei. În acest mod, el a stabilit așa zisul „coeficient mediu de maturitate”, ca raportul între conținutul de ceruri al unei probe ma-

ture și proba examinată.

Bumbacul imatur, ca și cel prea matur, are un conținut de ceruri mai mare de cât un bumbac de maturitate normală (până la 1,4% după Frieser), acest fapt avînd o însemnătate mare în egalizarea și pătrunderea agenților chimici în fibră, în procesele de finisare.

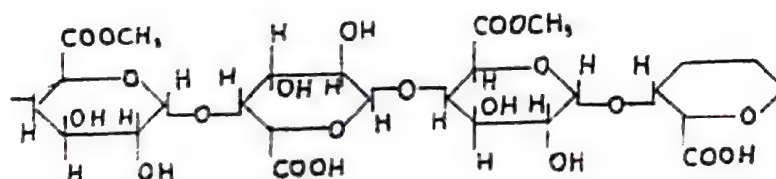
Cerurile influențează și proprietățile fizico-mecanice și chimice ale fibrelor.

2.1.4.2. - Substanțele pectice

În studiul substanțelor pectice, un rol important îl au lucrările lui Ehrlich.

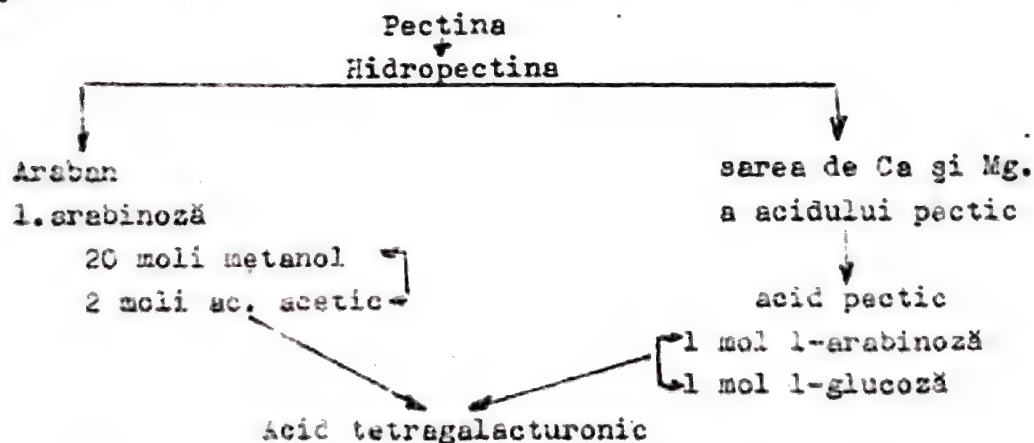
Pectina este constituită din catene de resturi ale acidului glucuronic, legate între ele prin legături 1- glucozidice; grupele carboxilice sînt esterificate pînă la 85% cu alcool metilic. Unitatea constitutivă, acidul d.galacturonic, este un acid cu funcționalitate aldehydică.

În acest mod, pectinei i se poate atribui formula:

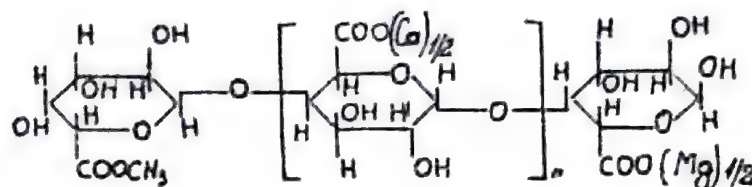


Prezența sărurilor de Ca și Mg este însoțită de apariția unei structuri reticulare, care îngreunează solubilitatea pectinei.

Schema degradării pectinei, din care poate rezulta compoziția intimă a acesteia, este următoarea: (după Ehrlich)



Conform concluziilor lui Walker și Whistler, pectina este prezentă sub forma de săruri de Ca și Mg, insolubile, parțial esterificate cu grupe metilice și cu grupe OH ale celulozei.



Această structură influențează hidrofobia fibrei native, deși substanțele pectice sînt hidrofile.

Prin distrugerea acestor legături, sub acțiunea alcaliilor sau a acizilor, se produce distrugerea structurii reticulare, ceea ce ușurează accesul apei spre fibră. În sprijinul acestei interpretări vine și faptul că, pentru stratul primar al fibrei, roentgenograma celulozei apare numai după îndepărtarea pectinei.

Cercetările au arătat că conținutul de substanțe pectice variază funcție de gradul de maturitate al fibrelor.

După Hess, proporția de pectine scade în fibră, în timpul creșterii, astfel încît, fibrele cele mai coapte au conținutul de pectine cel mai mic.

Substanțele pectice au o influență modestă asupra proprietăților fizico-mecanice ale fibrei de bumbac. Chiar în procesele de finisare, pectinele provoacă o ușoară turburență a soluțiilor de tratare, întrucît ele se dizolvă rapid în baia de curățire sau de albire.

După Bonnet, substanțele pectice sînt răspunzătoare de rapidă epuizare a băilor de albire, datorită acțiunii lor reducătoare.

2.1.4.3. - Substanțele proteice

Fibra de bumbac conține complexi cu azot sub formă de substanțe proteice (albuminoide), resturi ale protoplasmei.

Conform lucrărilor lui Bowmann, conținutul de azot din fibrele de bumbac se compune nu numai din substanțe proteice, ci și din azotații trecuți din pămînt în celulele plantei. Totuși, în cercetările altor autori, presupunerea lui Bowmann nu a putut fi verificată.

Determinările cantitative de azot în fibrele de bumbac,

au constituit obiectul multor cercetări,

Rexroth indică pentru bumbacul Upland, următoarele valori:

Tab. 2.2. - Conținut de substanțe azotoase

Perioadă de dezvoltare	% azot	% proteine
25 zile după înflorire	0,93	5,8
40 zile după înflorire	0,89	2,4
60 zile după înflorire	0,18	1,1

S-a observat că prin degresare conținutul de azot scade, fibra devine mai albicioasă, iar soluția de degresare capătă colorația brun închis, datorită carbohidraților și proteinelor extrase. 20% din proteinele bumbacului sînt eliminate chiar fără un tratament alcalin, prin fierbere în apă.

Hornuff și Richter au examinat componenții azotați ai bumbacului, solubili în alcool etilic. Aceștia reprezintă 25% din totalul proteinelor bumbacului și sînt constituiți din aminoacizii: leucina, valina, prolina, alanina, acid glutamic. Aceleași substanțe s-au identificat și în extractul apos, la fierbere.

Acțiunea emulsionantă a părții saponificabile din proteine, față de partea nesaponificabilă, (ipoteză emisă de Cilichin nu mai apare în cercetările recente; se poate admite că toate proteinele exercită, fără îndoială, o acțiune emulsionantă și de coloid protector.

2.1.4.4. - Incrustele minerale ale fibrei

Fibrele de bumbac conțin anumiți ioni metalici, ca însoțitori ai celulozei, ioni care pot fi analizați din cenușă. Datele din literatură referitoare la compoziția cenușii bumbacului crud, oferite de diverși autori, variază în limite destul de largi, după sortul și gradul de maturitate al fibrei.

Conținutul principal al cenușii îl constituie sărurile de calciu și de magneziu, urmate de cele de sodiu și potasiu și în sfîrșit, în cantități mici, sau de multe ori numai ca urme, sărurile de fier, cupru, mangan, cobalt, etc.

Anionii se găsesc în principal în carbonați, fosfați, silicați.

Ionilor de calciu și de magneziu - componentele a ceea ce se numește „duritatea bumbacului” - li s-a acordat puțină

atenție pînă astăzi.

Studii relativ recente au arătat importanța deosebită a lor, în fixarea pe fibră a celorlalte impurități. Este probabilă existența lor într-un complex ceară - pectină - celuloză.

Pentru îndepărtarea acestui complex, este importantă distrugerea lui, prin extragerea ionilor de calciu și magneziu.

În majoritatea cazurilor, conținutul total al oxizilor de calciu și magneziu este între 1 - 1,5%, din care: CaO între 0,07 și 0,25%, iar MgO între 0,07 și 0,2%.

În afara cîtorva excepții, cantitatea de oxid de magneziu este egală sau ceva mai mare de cît oxidul de calciu. Se poate calcula, din suma acestor date (asemănător ca la duritatea apei), „duritatea bumbacului”, care se găsește între 0,15 și 0,53%, în CaO. Acceptîm că s-ar putea extrage duritatea bumbacului în apă fără duritate, la un raport de flotă de 1:10, dedurizarea rezultată ar fi de 15-53°dH.

În cazul tratării fibrelor de bumbac într-un mediu apos, o parte din componentele găsite inițial în cenușa lui, se dizolvă. Menționăm cifrele găsite de Frieser pentru componentele cenușii bumbacului, înainte și după o extracție apoasă.

Tab. 2.3. - Componentele minerale ale bumbacului

Probe	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Al	SiO ₂
Bbc.ne- extras	17,4	10,9	3,90	7,6	2,71	2,44	8,4	1,2	1,6
După extracție	-	8,9	3,98	7,1	urme	2,3	1,7	1,2	1,79

Un indice important în caracterizarea cenușii bumbacului este alcalinitatea ei. Cercetările efectuate au oferit posibilitatea caracterizării sorturilor de bumbac după conținutul de cenugă și după alcalinitate.

S-a evidențiat, în cenușa bumbacului și un anumit conținut de fosfor. Frieser îl prezintă ca un fosfat alcalin, alături de care s-ar afla și în legătură organică. Pe această linie s-a emis ipoteza existenței fosforului ca element de sudură între celuloză și însoțitorii săi.

Referitor la conținutul de fosfor din bumbac, s-au indicat următoarele relații:

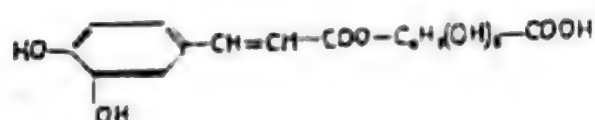
- conținutul de fosfor crește cu lungimea fibrei,
- bumbacul copt are un conținut de fosfor mai mare de cît bumbacul necopt.

2.1.4.5. - Coloranții naturali (pigmenții)

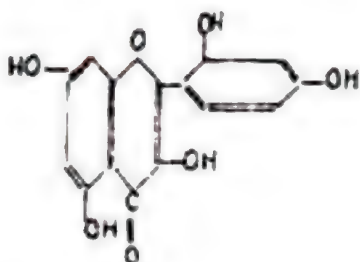
Culoarea naturală a fibrei de bumbac poate varia de la cenușiu deschis - sub care se prezintă de regulă marea majoritate a sorturilor de bumbac - pînă la cafeniu roșcat sau verde. Pigmenții bumbacului nu se îndepărtează prin operații alcaline sau acide, distrugerea lor constituind obiectivul operațiilor de albire.

Pentru caracterizarea structurală a pigmentilor bumbacului, s-a izolat din extrasul de bumbac acidul clorogenic, care prin oxidare formează o substanță stabilă, de culoare asemănătoare celei a bumbacului.

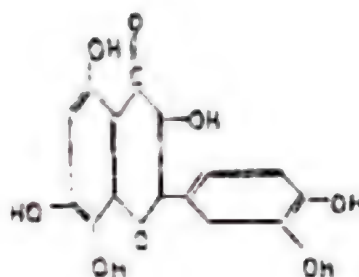
Acidul clorogenic este o depsidă a acidului cafeic cu acidul chinic:



În pigmenții bumbacului cafeniu au fost identificați morina și gosipetina,



Morina



Gosipetina

2.1.4.6. - Considerații privind legarea celulozei de însoțitorii ei

Pentru o mai bună înțelegere a proceselor care determină comportarea însoțitorilor celulozei în diferite tratamente din

finisarea articolelor de bumbac, se iau în considerare teoriile elaborate pînă în prezent, referitor la modul de repartizare în structura morfologică a fibrei și de legare a acestor substanțe de suportul celulozic.

Inițial, datorită fenomenului de umflare, s-a crezut că există la suprafața fibrei o peliculă pecto-ceroasă, sub forma unui înveliș, numită cuticulă.

Kling și Mahl însă, au infirmat în lucrările lor existența separată a cuticulei. Cercetările ulterioare, efectuate la microscopul electronic, au indicat faptul că stratul ceros este legat organic de peretele primar al fibrei, reprezentînd un constituant al acestuia.

Asupra acestui punct au insistat mulți cercetători, iar mai recent, Polcin și Karhanek, Jayne și Blesser au afirmat că deși cuticula există, ea este în legătură organică cu peretele primar al fibrei, are o structură amorfă, datorită faptului că toate observațiile electronomicroscopice nu indică o structură individuală a acestui strat.

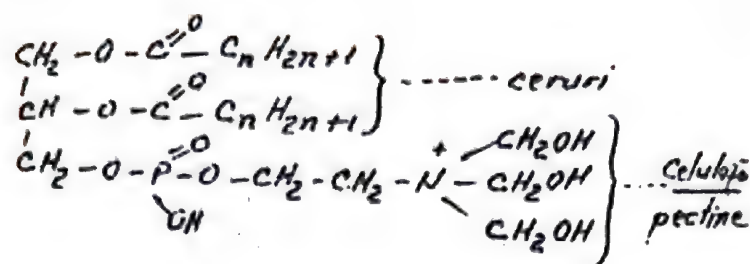
O indicație diferită este dată de F. Azzola, care consideră cuticula de structură granulară caracteristică, cu diametrul individual al granulelor într 10-50 m μ . După îndepărtarea cuticulei, el a regăsit în peretele primar aciași structură granulară a componentilor necelulozici. În acest mod, lucrările lui Azzola completează concluziile devenite clasice ale lui Kling și Mahl, care admit că între cuticula pecto-ceroasă și peretele primar al fibrei este o strînsă legătură organică.

Concepțiile, potrivit cărora, ceara s-ar găsi în peretele primar, alături de pectine și celuloză, au fost demonstrate prin două moduri diferite:

- K. Hess și școala sa consideră drept mijloc de legătură între ceara hidrofobă și celuloza hidrofilă, pectinele fosfatide.

- Pe de altă parte, O. Hartel stabilește că această legătură este efectuată de așa zisa „cutină”.

Fosfatidele sînt construite polar și sînt legate cu grupa hidrofobă de stratul de ceară și cu cea hidrofilă de celuloză, respectiv de pectine. Hess a reușit să izoleze lipoide cu caracter înalt de fosfor, din extractele apoase ale fibrelor de bumbac. Totuși, nu există o caracterizare precisă a structurii chimice a fosfatidelor, ci doar reprezentări schematice cu sublinierea funcționalității acestora:



R. Rewald a găsit fosfatide liniare în fibrele vegetale, prin extracții cu acetona, alcool etilic și amestec de alcool etilic-benzen.

Pentru cea de a doua ipoteză, lipsește pînă acum o definiție și o descriere exactă a compoziției „cutinei”.

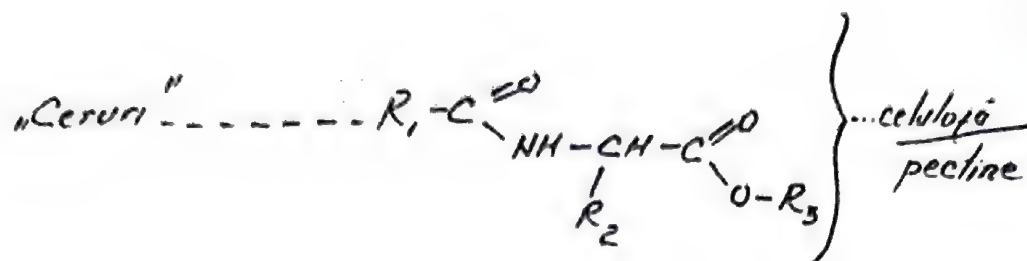
W. Tripp a găsit conținutul de cutină în peretele primar al fibrei de bumbac - 3,5% - dar nu a dat o descriere a izolării și determinării cantitative a acesteia.

Recent, Stepanov a încercat să demonstreze că celuloza este legată chimic de însoțitorii ei. Dar această susținere este bazată doar pe o demonstrație indirectă și nu descrie natura, respectiv construcția chimică a substanțelor însoțitoare.

Un pas important în elucidarea acestor probleme a fost rezultatul cercetărilor lui Hornuff și Richter și anume, descoperirea cromatografică a prezenței acizilor aminici și a glucozei, în cerurile bumbacului. Ei au admis, în urma rezultatelor obținute, că legăturile dintre acizii ceroși preiau funcția de legătură dintre ceară - celuloză și pectine.

În sprijinul acestor afirmații este obținerea pe cale industrială a unor produse care prezintă legături chimice între substanțele conținute de cerurile bumbacului și aminoacizi. Astfel, produsele „Lamepon”, „Medialan A”, sînt constituite din produse de tip albumine și cloruri ale acidului oleic și sarcozină, în combinație cu acid stearic. Datorită mării lor afinități pentru celuloză, aceste produse sînt folosite pentru avivarea materialelor textile.

În urma acestor demonstrații, Hornuff și Richter admit existența unui complex chimic între celuloză și însoțitorii săi, cu următoarea formulă:



unde: R_1 $C_{21}H_{43}$, eventual acid stearic

R_2rest de acid glutamic, acid asparagic,
leucină, valină, alanină.

R_3 hidrogen, acid aminic sau glucoză.

Modul cum sînt dispuse macromoleculele care alcătuiesc fibra, în substanța acesteia, construcția și modul cum se leagă între ele elementele structurale sînt determinante pentru toate proprietățile fibrelor, dar în special pentru proprietățile lor tehnologice.

Considerînd existența unui complex între impuritățile naturale și celuloza bumbacului, se poate stabili că efectul de curățire al materialelor este în funcție de desfacerea acestui complex.

Se pare că ioni de calciu și magneziu sînt legați sub formă de calciu și magneziu sînt legați sub formă de săruri la grupele $-COCH$ ale pectinei și la unele grupe acide din celuloză.

2.2. - Descleierea materialelor tip bumbac

2.2.1. - Incleierea și agenți de incleiere

Operația de incleiere are ca obiectiv conferirea unor proprietăți mai bune de netezime, compactitate, flexibilitate și de rezistență a firelor de urzeală, în vederea măririi capacității de prelucrare la războiul de țesut. Corecta incleiere constituie o condiție deosebit de importantă pentru corecta individualizare a firelor de urzeală, pentru un randament bun de țesere și a unei calități corespunzătoare a acesteia.

Agenții de incleiere sînt substanțe peliculogene macromoleculare, cu proprietăți de lipire a firelor și, în funcție de proveniența lor, se pot clasifica în două mari grupe:

A - Substanțe macromoleculare naturale și derivatele acestora:

- amidonul și derivații săi (produse pe bază de amidon nativ, descompus sau modificat)
- derivate celulozice, carboximetil celuloza, metilceluloza, oxietilceluloza, etc.
- produse albuminoide (clei, gelatina)
- pectine, alginati, gume.

B. - Produse macromoleculare sintetice

- alcooli polivinilici
- poliacilați
- alți produși sintetici (copolimeri de stiroil-acid maleic).

Toate produsele enumerate se folosesc pentru incleierea firelor celulozice și a celor din amestec de fibre celulozice și fibre sintetice. Ele se deosebesc între ele în ceea ce privește modul de aplicare și importanța lor.

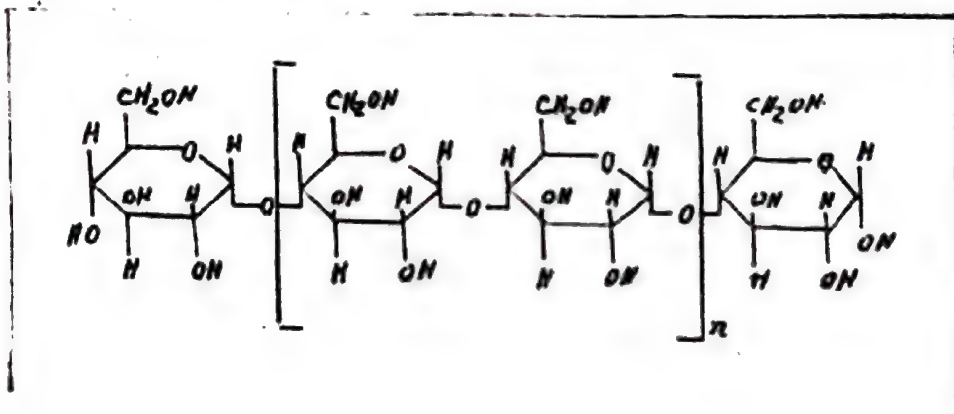
2.2.1.1. - Amidonul

Amidonul nativ din plante, se menține în prezent cel mai important produs de incleiere pentru fibrele celulozice, îndeosebi pentru fibrele de bumbac. Amidonurile native se deosebesc între ele, atât din punctul de vedere al efectului de incleiere, cît și al condițiilor de descleiere. Specialiștii sînt de acord că amidonul de cartofi se situează pe primul loc în ceea ce privește calitatea.

Pentru înțelegerea proceselor de incleiere, cum și a celor de descleiere, sînt necesare cîteva noțiuni în legătură cu

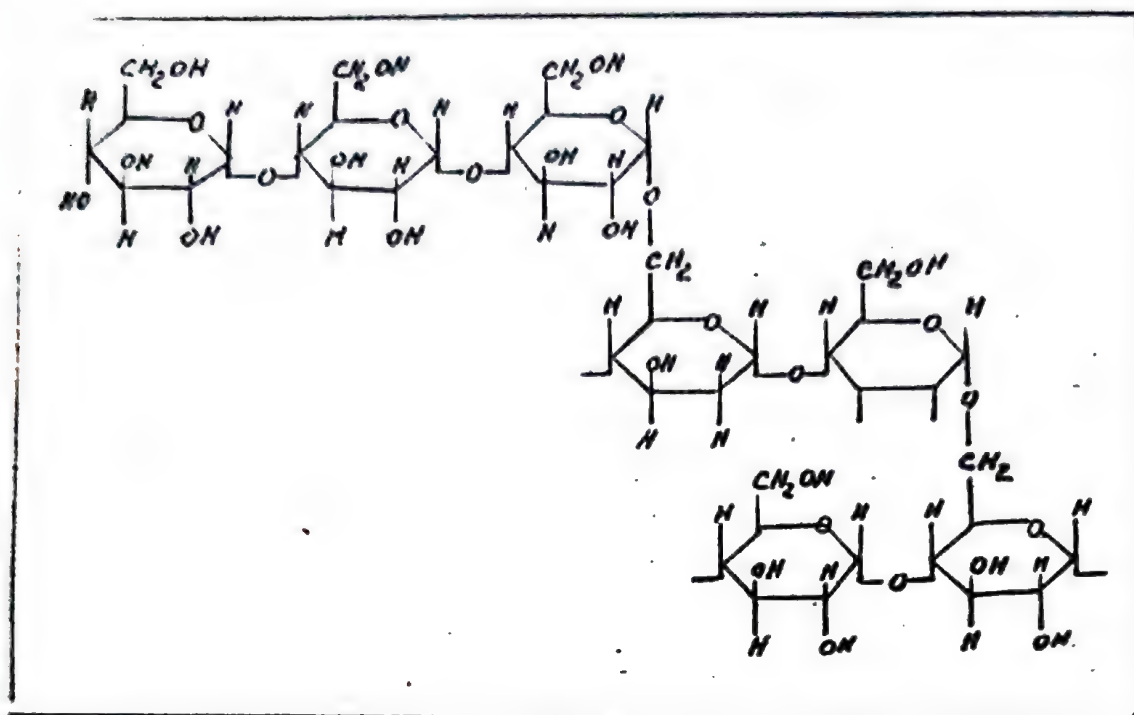
structura și proprietățile amidonului. Amidonul este primul produs observabil al activității de asimilare a vegetalelor, acumulat în tuberculi și semințele plantelor. Forma și dimensiunile medii ale granulelor de amidon sunt caracteristice pentru determinarea plantei de origine..

Spre deosebire de celuloză care are un singur tip de lanțuri macromoleculare, amidonul conține două componente cu structuri deosebite. Inelul elementar al ambelor componente este -glucoză. Unitatea corespunzătoare celobiozei din celuloză este maltoza, care se regăsește în produsele de hidroliză. Ținând seama de aceste particularități, Haworth a stabilit pentru macromoleculele amidonului, următoarea structură:



Legăturile 1-4 între resturile de glucoză sunt glucosidice.

De fapt, această structură liniară liniară corespunde numai uneia din cele două componente - amiloza - care este un polimer omolog de lanțuri de glucoză. Cel de al doilea component, amilopectina, are o structură ramificată, care ar putea fi formulată astfel:



Deci, după cum se vede mai sus, lipsește o catenă principală. Macromolecula amilopectinei după această reprezentare este formulată din lanțuri scurte, fiecare lanț având 24-30 resturi de glucoză, iar totalul lanțurilor ramificate dintr-o macromoleculă este de 40.

În compoziția amilopectinei intră și mici cantități de acid fosforic care esterifică grupele OH de la C₆ din lanțul macromolecular. Proportia mică de acid fosforic (0,2% P₂O₅), nu justifică interpretarea mai veche, după care particularitățile amilopectinei s-ar datora prezenței lui. Structura ramificată a amilopectinei explică faptul că amidonul nu formează fibre ca celuloza, ci se prezintă sub formă de granule (de mărime și formă variabilă, după specie). De asemenea, și proporția celor două componente variază după specie:

amidonul de porumb conține	21-23% amidon
amidonul de cartofi.....	22-25,5% amidon
amidonul de grâu.....	24-26% amidon
amidonul de orez	17% amidon,

deci aproximativ 25% amiloză și 75% amilopectină.

Amiloză se găsește în interiorul granulelor de amidon și este ușor solubilă; amilopectina se găsește în învelișul grăunțelor și este greu solubilă (în apă rece, total insolubilă).

Datorită acestei structuri, amidonul este insolubil în apă și solvenți organici. Prin încălzirea unei suspensii apoase de amidon se produc în primul rând se produc în primul rând modificări datorită umflării granulelor. Pătrunderea apei în interiorul grăuntelui determină ruperea unei părți din legăturile de hidrogen care asigură asocierea moleculelor individuale. Hidratarea acestora este însoțită de creșterea volumului. Dacă se încălzește mai departe la anumite temperaturi, între 65-82°C, dependent de natura amidonului, se produce plesnirea înveligurilor granulelor. Polizaharidele amidonului formează un gel care reprezintă oleul sau pasta folosită la înclăiere.

Prin încălzire la temperatură mai mare de 100°C (fierbere sub presiune), microgelul trece în stare de soluție.

Această trecere poate fi realizată și la temperatura de 100°C, sub acțiuni mecanice intense.

În general, umflarea, formarea gelului, trecerea acestuia în stare de soluție sunt dependente de temperatură, Vitezele de încălzire, acțiuni mecanice, adăsură de alte substanțe.

Pastele curent folosite în înclăierea bumbacului nu sunt omogene, ele conținând granule în diferite faze de umflare sau de dizolvare. Formarea pastei se datorește numai amilopectinei, a cărei structură ramificată explică capacitatea de lipire a amidonului. Pastificarea se explică prin interpenetrarea catenelor laterale a diferitelor macromolecule; se produce astfel o „impiesire” a macromoleculelor.

Pentru practica textilă, este de mare importanță tocmai această capacitate de lipire, pe care se bazează folosirea amidonului la înclăiere. Insugirile de eglutinare datorită viscozității gelurilor de amidon, sunt folosite în imprimarea textilelor.

În afara capacității de a forma pelicule, care este favorabilă procesului de înclăiere. lanțurile macromoleculare de amiloză posedă și capacitatea de granulare.

Lanțurile lungi se pot apropia unele față de altele, formând granule, care dacă sunt destul de mari, precipită. Capacitatea de granulare poate fi micșorată prin adăugarea în pastă a:

- substanțe cu viscozitate mare
- substanțe capabile de a forma complexe
- modificări chimice și prin scăderea temperaturii.

Granularea micgorează zona de atac a amilazei și totodată micgorează și afinitatea acesteia.

O proprietate importantă a amidonului plasificat este că acesta se solvă ușor în baia alcalină de fierbere.

Fig. 2, demonstrează aceasta, prin măsurarea viscozității:

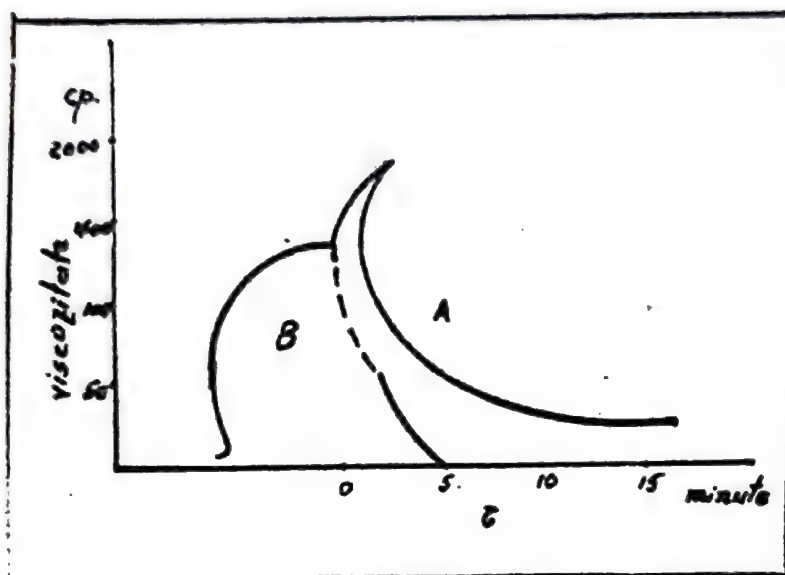


Fig. 2.
Variația viscozității soluției de amidon, în timp

Se prepară o soluție de amidon de 1200 cp. și se amestecă la 94°C , la diferite intervale de timp, cu o soluție de 10g/l NaOH. Pe curba A, se observă întâi o creștere a viscozității la 1500 cp., după care urmează o fluidizare înceată, care duce la un produs puțin viscos, de 400 cp., care poate fi tras în fire. Într-o altă eprubetă, se lichefiază cleiul de amidon la 94°C , prin adăugarea de 50mg/l amilază bacterială, la aceleași intervale de timp, ca în cazul A (curba B). După ce viscozitatea atinge 400 cp., se amestecă cu 10 g/l NaOH. Se poate stabili că hidroliza are loc rapid, iar viscozitatea scade la zero.

Fără a se intra în acest loc în amănunte privitoare la încliere, trebuie făcute unele precizări referitoare la pastele de încliere. Aceasta trebuie să fie clară, translucidă și să aibă o oarecare capacitate de pătrundere în fir.

Consecința cercetărilor a fost dezvoltarea amidonurilor modificate pe cale chimică, a căror importanță crește tot mai

mult. S-a îmbunătățit și caracteristica de prelucrare a amidonurilor native, ca prime obiective fiind scăderea viscozității băilor de înclieiere și realizarea unui proces de desclieiere mai ușor. În acest scop se practică scindarea amidonului în fragmente mai mici, sau substituiri chimice la grupele hidroxil ale moleculelor de glucoză, de exemplu, esterificări sau eterificări. Alegerea celor mai adecvate produse dintre amidonurile modificate se face în funcție de viscozitatea specifică a soluțiilor apoase. Cu cât viscozitatea specifică este mai scăzută, cu atât efectul de desclieiere este mai ușor, dar cu atât mai scăzută este și însugirea lor de a forma pelicule (însugire care determină efectul de înclieiere a firelor și comportarea lor în țesătorie.)

Se poate ajunge uneori până la dizolvarea completă în apă, a derivaților de amidon.

În practică, la înclieierea firelor din amestec de fibre celulozice și fibre artificiale și sintetice, se utilizează combinații de amidonuri native cu amidonuri modificate.

2.2.1.2. - Alți agenți de înclieiere

- Derivații celulozici au ca reprezentant pentru înclieierea firelor filate din fibre de orice tip (filate din fibre scurte sau filamente), carboximetilceluloza (C.M.C), considerată ca perfect solubilă în apă.

- Soluțiile de înclieiere pe bază de albumină, ca gelatina și cleiul, se folosesc în cantitate mică la înclieierea viscozei și a elofibreii; din punctul de vedere al efectului de înclieiere și al posibilității de a fi eliminate prin spălare, ele sînt depășite de produsele de înclieiere sintetice.

- Spre deosebire de apreturile pe bază de materii prime naturale care, cu mici excepții, sînt complet insolubile în apă, formînd paste foarte umflate, soluțiile de înclieiere sintetice, sînt perfect solubile în apă, formînd soluții apoase omogene. Ele se deosebesc între ele în ceea ce privește viteza de dizolvare; aceasta se resimte atât la pregătirea pastei de înclieiere, cât și la înlăturarea acesteia în desclieiere.

- Copolimerii de stiroil-acid maleic care sînt folosiți în cantități limitate (în S.U.A.) pentru înclieierea firelor acestat și a celor de viscoză, se caracterizează prin ușurința cu care pot fi îndepărtați prin spălare.

- Alcoolii de polivinil, obținuți prin saponificarea acetatului de polivinil sînt indicați mai ales, pentru înclieirea amestecurilor de fibre celulozice regenerate; ei se dizolvă relativ încet în apă și au tendința să formeze spumă. În funcție de gradul de saponificare și de condițiile de udare, se va stabili procesul de descleiere.

- Dintre soluțiile de înclieiere sintetice, poliacrilatii, datorită compoziției lor chimice, variabilității lor și capacității de adaptare la calităților firelor, au dat rezultate deosebit de bune, la înclieierea atât a filamentelor cît și a firelor filate.

Rezultate superioare au dat combinațiile de înclieiere din poliacrilati și amidon. Poliacrilatii asigură înclieierea propriuzisă, iar amidonul asigură o bună încărcare a firelor. În acest caz, metoda de descleiere va fi hotărîtă de calitatea amidonului.

Pe lângă substanțele propriuzise de înclieiere, în paste se mai folosesc și auxiliari, care sînt, dimpotrivă, substanțe cu molecule mici, cu compoziție chimică foarte diferită, cu funcții de înmuiere, umectare, uleiare, fungicide, antistatice sau de îngreunare.

Asemenea produse ajutătoare pentru înclieiere, care sînt insolubile în apă și hidrofobe, fac parte și în prezent din compoziția rețetelor clasice, pe bază de amidon, deoarece, prin caracteristicile tehnice pe care le conferă firelor, acestea devin moi și alunecoase la țesut. Totuși, folosirea unor asemenea substanțe, îngreunează operația de descleiere, îndepărtarea lor de pe țesătură realizîndu-se doar cu ajutorul solvenților organici.

2.2.1.3. - Influența înclieierii asupra operațiilor de descleiere

Înclieierea, în general, își îndeplinește funcțiile menționate numai în timpul procesului de țesere, deci pînă la obținerea țesăturii crude.

Contribuția înclieierii la calitatea finală a țesăturii este indirectă, substratul folosit nu intră în structura ei și nu modifică proprietățile acesteia. Dimpotrivă, pentru finisarea cu succes a țesăturilor crude, îndepărtarea substanțelor de înclieiere este o premisă obligatorie.

La reușita operației de descleiere contribuie nu numai alegerea celor mai adecvate produse de incleiere și produse ajutoare de incleiere, ci și respectarea unor reguli privind pregătirea și aplicarea apreturilor.

- Trebuie acordată cea mai mare atenție distribuției omogene a substanței active în faza lichidă, deoarece, orice neomogenitate ar putea forma acumulări pe materialul textil și care ulterior se vor lăsa îndepărtate cu mare greutate.

La utilizarea unor produse de incleiere sub formă de pulbere, trebuie respectate intensitatea de amestecare și durata de umflare prescrise, pentru obținerea unui apret omogen.

- Trebuie găsită corelația optimă între efectul de incleiere și realizarea facilă a descleierii, prin stabilirea cantității active depuse pe fir, în funcție de concentrația flotei, de viscozitatea și de temperatura băii de incleiere, de caracteristicile firelor și de condițiile de stoarcere.

- O importanță hotărâtoare asupra reușitei operației de descleiere o are temperatura și durata de trecere a firelor prin mașina de uscat. Cu cât condițiile de uscare sînt mai moderate, cu atât descleierea se va realiza mai ușor. O suprauscare înăsprește firele celulozice, influențînd negativ comportarea lor la țesut.

2.2.2. - Descleierea materialelor celulozice

Prezența pe fibre a peliculei de incleiere influențează negativ umezirea și capacitatea de absorbție a substratului textil, făcînd practic aproape imposibilă vopsirea și imprimarea uniformă a materialelor textile. De aceea, o descleiere corespunzătoare este una din condițiile hotărâtoare în reușita operațiilor de finisare.

Nu există o metodă de descleiere universală, care să corespundă tuturor exigențelor.

Există însă, două procedee de descleiere fundamental diferite:

- În cazul folosirii unor rețete clasice de incleiere, pe bază de amidon și grăsimi este necesară o descleiere enzimatică sau chimică.

- În cazul folosirii unor substanțe de incleiere solubile în apă, este suficientă o spălare corespunzătoare.

2.2.2.1. - Descleierea enzimatică

Indepărtarea amidonului de pe țesături nu poate fi realizată de cît printr-un proces de descompunere a lui în produse solubile.

În esență, aceste produse de descompunere reprezintă depolimerizate provenite din amidon, dextrine, maltoză și parțial glucoză.

Hidroliza enzimatică este cea mai veche metodă de scindare a amidonului.

O primă realizare a acesteia, „descleierea prin fermentare naturală”, constă în udarea țesăturilor cu apă caldă și depozitarea lor în bazine, pentru o durată de 18-24 ore, sau mai mare. Fermentarea este provocată de microorganismele din aer, care depunându-se pe materialul textil se înmulțesc, provocînd hidroliza enzimatică a amidonului.

Deși procedeul acesta este încă folosit în unele țări, el este totuși greu de controlat și poate deveni periculos, prin faptul că la durate lungi de acțiune a microorganismelor asupra amidonului, se poate produce și afectarea celulozei.

O variantă a procedeuului prin fermentare naturală, constă în imbibarea țesăturii cu o soluție diluată de NaOH (3-4 g/l la temperatura de 30-40°C, urmată de depozitare. Hidroxidul de sodiu umflă amidonul și ușurează astfel fermentarea lui.

O esențială scurtare a duratei de acțiune a enzimelor, precum și posibilitatea de control a proceselor, o dau preparatele enzimatice.

Enzimele constituie o grupă specială de proteine, cu rol de catalizatori biochimici în reacțiile de hidroliză.

Primele produse enzimatice, bine definite, care au fost folosite ca substanțe de descleiere, au fost amilazele din ciuperci și malt, după care au urmat enzimele care scindează amidonul, extrase din glanda pancreatică, și în final, amilazele din bacterii. Astfel, în prezent, există la dispoziția noastră o serie de enzime care pot fi fabricate pe scară industrială și care sînt în stare să scindeze molecula de amidon.

Asemenea preparate enzimatice sînt:

- de origine vegetală, obținute din malt (orz încolțit) cu denumiri comerciale: Diastafor, Diafarină

- de origine animală, extrase din pancreasul animalelor, denumiri comerciale: Degoma, Viveral

- din culturi de bacterii - amilaze bacteriale- cu denumiri comerciale ca: Biolaze, Rapidaze, Superbiolaze.

Enzimele - ca și alți catalizatori - accelerează reacțiile termodinamice posibile și determină și sensul lor. Diferența esențială între enzime și ceilalți catalizatori constă în specificitatea lor.

Enzimele nu catalizează decât reacția definită, a unui substrat definit. Specificitatea lor este mult mai îngustă decât a moleculelor simple (ioni de hidrogen, ioni metalici). Caracterul de specificitate a enzimei nu se manifestă numai pentru un substrat unic, ci și pentru o reacție unică a acestui substrat, în unele cazuri specificitatea este atât de pronunțată, încât enzimele nu acționează decât asupra unuia dintre doi antipozii optici activi și rămân indiferente față de celălalt. Ex: legătura α -glucozidică este hidrolizată de maltază, dar nu și legătura β -glucozidică. Acestea sunt specificități stereo-chimice.

Specificitatea substratului ne informează asupra structurii enzimei, întrucât, conform cunoștințelor noastre actuale, este necesară o anumită corespondență de structură între substrat și enzimă.

Pentru enzimele care sunt reactivi foarte specifici, este de înțeles acțiunea amilazelor numai asupra amidonului și nu și asupra celulozei.

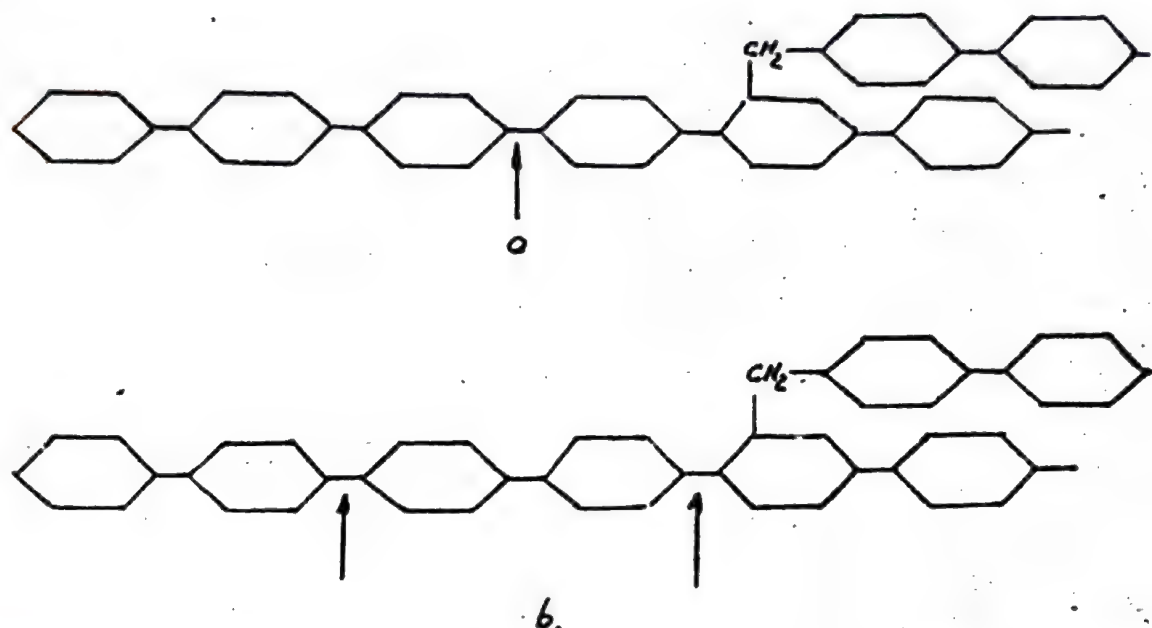
Astfel, în funcție de tipul de degradare pe care îl exercită asupra moleculelor de amidon, enzimele se împart în două grupe mari și anume: α -amilazele și β -amilazele.

α -amilazele încep scindarea macromoleculei de amidon de la mijlocul acesteia; apar de aici fracțiuni compuse din trei sau mai multe resturi glucozidice. Acestea au deci un efect de dextrinizare, de aceea se mai numesc amilaze dextrinogene.

β -amilazele, sau amilazele zaharogene, încep scindarea moleculei de amidon de la capătul lanțului, desprinzând molecule de maltoză; această acțiune de rupere fragmentară se oprește la ramificații, rămânând nehidrolizată așa numita „dextrină limită”.

În produsele de hidroliză enzimatică deci, pe lângă trizaharide sau maltoză se găsesc și aceste dextrine limită, în proporție de 20-40%, după condițiile de lucru.

Asupra amilozei, β -amilaza acționează transformând-o cantitativ în maltoză. Dextrinele limită se formează cantitativ din amilopectină.



- a) - acțiunea α -amilazei
b) - acțiunea β -amilazei.

În preparatele enzimatice obținute din malț se găsesc α și β -amilazele, în timp ce în preparatele extrase din pancreas și din culturi de bacterii, predomină α -amilaza.

În descleiere, efectul celor două enzime se produce alăturat. După una din teoriile de descompunere, β -amilaza nu atacă de cît lanțurile drepte de glucoză și pe acestea, la extremitățile nereducătoare. Enzima reacționează provizoriu cu grupa finală nereducătoare și desface penultima legătură 1-4, eliberînd de fiecare dată o moleculă de maltoză.

α -amilaza continuă să hidrolizeze dextrinele, desfăcînd legăturile 1-4 ale lanțurilor interne, cele ale căror extremități, nu sînt libere. O parte din acestea se hidrolizează în α -dextrine, care la rîndul lor vor fi hidrolizate în β -amilază. Activitatea hidrolizantă a amilazelor α și β , care acționează simultan asupra amidonului, este mai puternică de cît în

cazul unei acțiuni separate.

Sub acțiunea amilazei, viscositatea cleiului de amidon scade foarte repede și atinge în câteva minute viscositatea apei. Simultan, reacția iodului trece gradat de la culoarea albastră la violet, roșu-brun galben pai. Soluția pe care iodul n-o mai colorează este soluția normal-iodică.

Formarea dextrinei se desfășoară în timpul dispariției reacției iodului. De-menționat totuși, că starea normal iodică a unei soluții de amidon nu înseamnă încă sfârșitul descompunerii, pentru că iodul nu dă reacții colorate, de cât cu dextrinele cu cel puțin 10-12 unități de glucoză.

Fig. 2.13 reprezintă descompunerea amilozei, a amidonului din cartofi și a glicogenului în timp

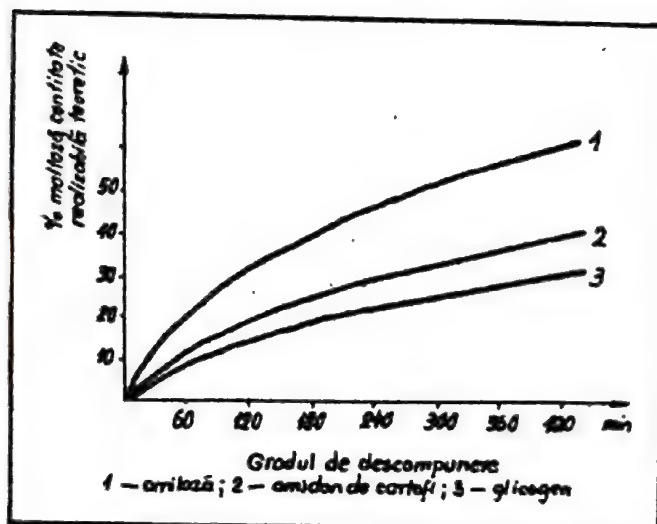


Fig. 2.13 -
Descompunerea în
timp a diferitelor
tipuri de amidon.

Cele trei curbe au același caracter. Panta mare indică o hidroliză ce se desfășoară cu o viteză foarte mare. Este perioada de lichefiere și dextrinificare.

Urmează o perioadă în care viteza de reacție este diminuată. Aceasta este perioada de hidroliză, care este urmată de formarea unor zaharuri reducătoare.

Urmărind curbele se constată că efectul dextrinifiant al amilazei pe diferite substraturi, diferă după gradul de hidroliză. Glicogenul nu este descompus de amilază de cât până la 10% glucozide. În fecula cartofilor, dextrinificarea durează până la descompunerea a 17% din legăturile glucozidice. Formarea cea mai importantă de dextrină este cea care rezultă în cazul amilozei, unde gradul de hidroliză atinge 22%.

Zaharificarea, din contra, nu se termină odată cu dextrinificarea. Ea continuă pînă la descompunerea 100% a substratului, care poate dura săptămîni sau luni. Experiențele au demonstrat că zaharificarea feculei de cartofi, în prezența α -amilazei în mare exces, se desfășoară în 24 ore, pentru 90 din feculă. Ea continuă și după alte 8 zile, atinge 98%.

Pentru exprimarea cineticii de descompunere a amidonului, se consideră următorul raționament:

Amilazele se atagează de hidratul de carbon polimer și viteza de reacție depinde de formarea rapidă a unor complexi de atagare. După ce s-a produs scindarea hidrolitică a moleculei de amidon, acești complexi se scindează din nou și enzima poate să-și reînceapă activitatea.



Efectul enzimatic poate fi explicat prin faptul că suma energiilor activate a reacțiilor parțiale, în cazul catalizei enzimatice este mai mică de cît aceea a reacției necatalizate. Diminuarea energiei de reacție datorită enzimelor, este mult mai mare de cît cea produsă de catalizatori.

De exemplu, energia de reacție a invertirii zaharazei sub acțiunea catalizantă a ionilor de hidrogen atinge 26,0 cal/mol, în timp ce, cu amilaza din malț drept catalizator, ea nu este de cît de 13 cal/mol.

Măsurarea vitezei de reacție în cazul catalizei cu enzime se poate face prin metode directe; se măsoară concentrațiile în momentele succesive și se stabilește curba "concentrației" în funcție de timp. Tangenta într-un punct al curbei, dă valoarea vitezei de reacție în acel punct. Se notează cu C_A concentrația în timp a substratului în cursul reacției de descompunere, A fiind produsul de descompunere.

Ecuația vitezei este dată de relația:

$$v = \frac{dC_A}{dt} = -K_1 C_A \quad (2.1.)$$

unde, indicele 1 al constantei de viteză K , indică o reacție primară, iar semnul negativ o scădere a cantității de material, A.

Pentru a cunoaște concentrația la un moment dat al sub-

stanței în curs de reacție, trebuie rezolvată ecuația 2.1.

$$\frac{d C_A}{C_A} = - K_1 dt ,$$

deci: $\ln \frac{C_A}{C_t} = K_1 t \quad (2.2.)$

Dacă se notează cu:

a - concentrația inițială

x - concentrația substanței transformate

$a-x$ - concentrația substanței netransformate,

se obține:

$$\ln \frac{a}{a-x} = K_1 t \quad (2.3.)$$

Măsurînd la intervale diferite cantitățile transformate $-x-$ și efectuînd substituțiile valorilor corespunzătoare pentru x și t în ecuația de mai sus, obținem:

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad (2.4.)$$

Diagrama exprimă o linie dreaptă, cu panta $1/K$.

O formă mai comodă a ecuației este:

$$K = \frac{1}{t_1 - t_2} \log \frac{C_1}{C_2} \quad (2.5.)$$

în care c_1 și c_2 reprezintă concentrațiile la momentele t_1 și t_2 .

Referitor la influența parametrilor asupra vitezei de reacție, prezintă importanță:

- Influența pH - ului: Reacția enzimelor cu amidonul este notabil influențată de concentrația ionilor de hidrogen; reacția lor este sensibilă la schimbări de pH, în mult mai mare măsură de cît cea a catalizatorilor neenzimatici.

Atfel, fig.2.14 reprezintă dependența activității amilazei de pH, la temperatura de 70°C .

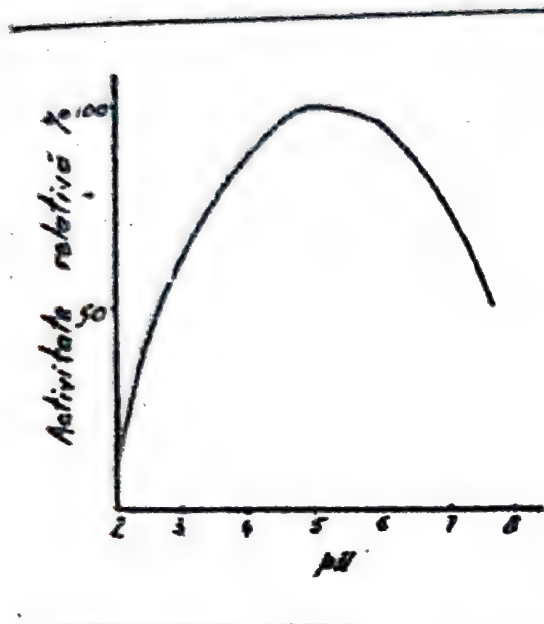


Fig. 2.14. - Activitatea amilazei în funcție de pH.

Se știe că enzimele isodinamice (efecte identice dar de origini diferite), pot avea pH-uri optime net diferite. Figura 2.15 reprezintă modificarea de activitate în funcție de pH, a trei amilaze diferite, ale căror valori optime de pH diferă:

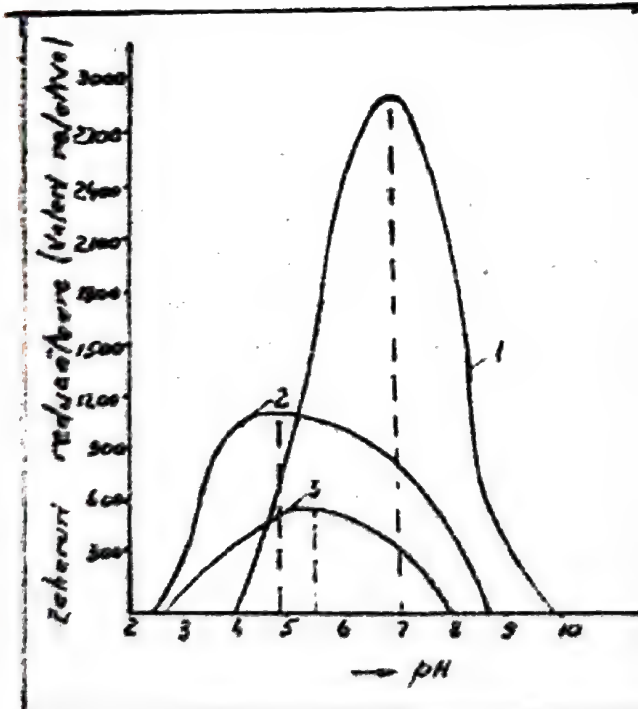


Fig. 2.15

- 1- amilază pancreatică
- 2- amilază de malt
- 3- amilază de Tacca

pH-ul optim pentru produsele din malț este de 4,5-5,2, pentru produsele din pancreas de 6,8-7, iar pentru preparatele bacteriale 5,5-7,5. Preparatele bacteriale sînt cele mai puțin sensibile la variații de pH.

Intre pH, durată și temperatură există o strînsă dependență, care influențează activitatea reacției enzimatice. Figurile 2.16 și 2.17 ilustrează aceste corelații.

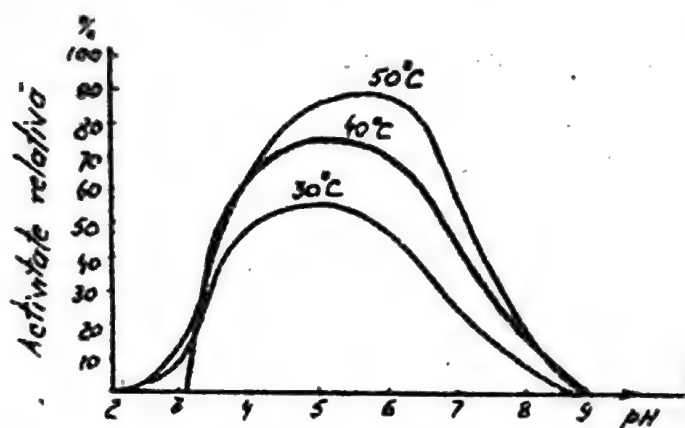


Fig. 2.16. -Diagrama pH - temperatură, a activității relative a α -amilazei.

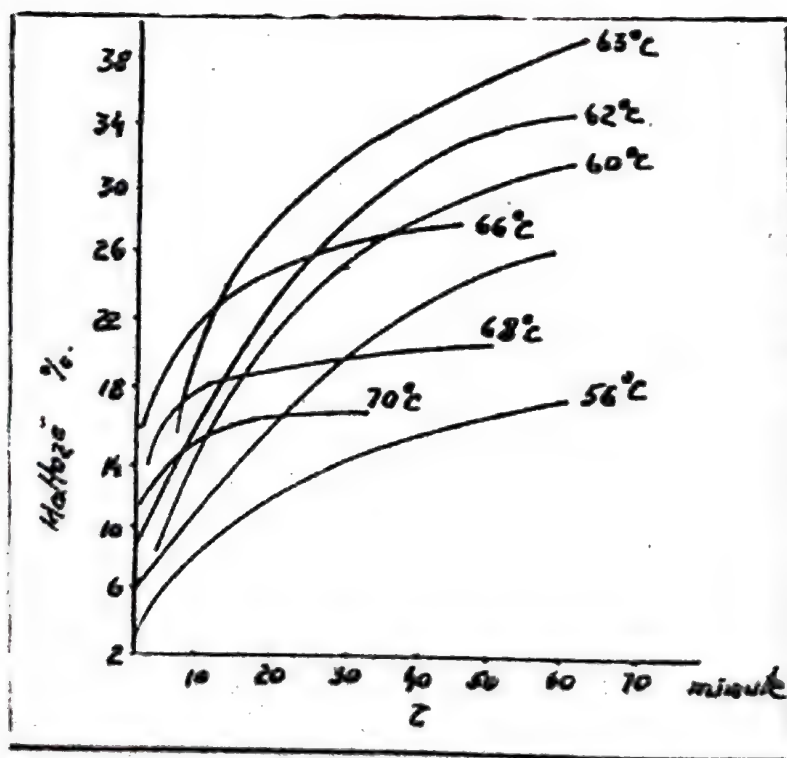


Fig. 2.17- Diagrama temperatură - durată, a activității unei diastaze de grâu

-Temperatura are o influență deosebită în activitatea enzimatică. Din fig. 2.17., se observă o temperatură optimă pentru atingerea unor valori maxime ale zaharificării. O temperatură mai ridicată, distruge enzima.

Examinând raportul dintre creșterea temperaturii și viteza de reacție, Van't Hoff a stabilit o corelație teoretică, după care, fiecare urcare a temperaturii cu 10°C dublează viteza de reacție. Creșterea vitezei de reacție cu temperatura este notată cu Q_{10} .

În tabelul 2.3 sînt date valorile lui Q_{10} corespunzătoare unor enzime. În majoritatea cazurilor, aceste valori sînt mai mari la temperaturi moderate și scad cu creșterea temperaturii.

Tab. 2.3. - Interdependența creșterii vitezei de reacție cu creșterea temperaturii.

	Enzima	Temperaturi	Q_{10}
1.	Pepsina	0 - 10	2
2.	Pepsina	10 - 20	2
3.	Pepsina	20 - 30	1,8
4.	Pepsina	30 - 40	1,6
5.	Pepsina	40 - 50	1,4
6.	Tripsina	21 - 31	5,3
7.	Tripsina	31 - 39	5,3
8.	Invertaza	25 - 35	1,6
9.	Emulsina	20 - 30	2,6
10.	Amilasa pancrea- tică	30 - 40	2

Fig. 2.18. reprezintă dependența activității enzimatice a amilazei din malț, în funcție de temperatură

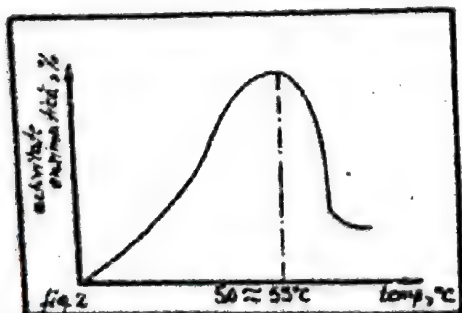


Fig. 2.18.

Ridicarea temperaturii peste o anumită valoare optimă, conduce la scăderea activității enzimatice. Ramura descendentă a curbei este mai rapidă decât cea ascendentă. Aceasta dovedește că factorul temperatură al denaturării depășește efectul vitezei de reacție.

Este corect să se folosească termenul de eficacitate tehnologică pentru a se evita confuziile cu privire la termenii de activitate și stabilitate. În literatura de specialitate se vorbește despre inactivarea enzimelor la anumite temperaturi. În realitate, conform ultimilor cercetări, activitatea crește cu temperatura la preparatele pancreatice, sau rămâne constantă la cele bacteriale. Cu creșterea temperaturii, scade însă stabilitatea enzimelor, în sensul că ele devin mai active și se descompun mai repede. Practic, acest lucru duce la alegerea de temperaturi mai mici și o durată mai mare de acționare pentru procesele tehnologice. De aceea, limitele de temperatură indicate mai jos, se referă la eficacitatea enzimelor în condiții tehnologice.

Temperatura este de regulă, mai mare de 50°C , degradarea enzimatică nerealizându-se la temperaturi mai mici, oricât de mare ar fi cantitatea de enzimă folosită.

Pentru produsele din malț, temperatura optimă este de $50-60^{\circ}\text{C}$, ridicarea temperaturii scăzând eficacitatea. Preparatele din pancreas au temperatura optimă la $50-54^{\circ}\text{C}$, eficacitatea scăzând puternic la 60°C . Preparatele bacteriale sînt mai stabile la temperatură, eficacitatea optimă fiind între $70-85^{\circ}\text{C}$.

În același context și limitele optime ale pH-ului indicate, țin seama de influența reacției mediului, asupra activității și stabilității enzimelor.

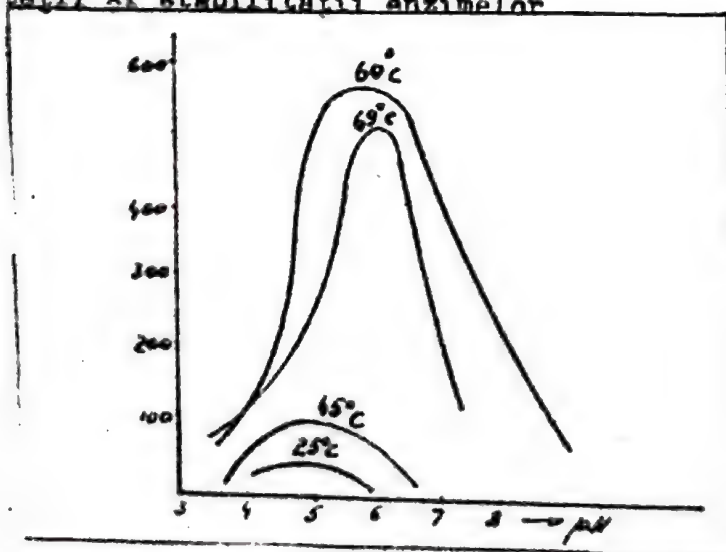


Fig. 2.19 - Efectul temperaturii asupra diastazei din malț, la pH optim.

- **Influența stabilizatorilor:** Prin stabilitate la temperatură se înțelege faptul că enzima respectivă suportă un timp mai îndelungat temperatura prescrisă, în soluții cu concentrații obișnuite, fără a pierde mult din activitate. Stabilitatea la cald a enzimelor, poate fi îmbunătățită prin adăosul unor anumite substanțe eficace - stabilizatori.

Produsele comerciale nu sînt enzime pure, ele sînt amestecate cu săruri neutre, stabilizatori și activatori. Dintre stabilizatori fac parte, în primul rînd, sărurile de calciu, care există în apa cu duritatea de cel puțin 10°Ge . Acțiunea stabilizantă a sărurilor de calciu este mică față de preparatele din malt, mai mare pentru cele pancreatice și destul de importantă pentru preparatele bacteriale.

Un alt factor stabilizant al enzimelor este însuși amidonul. Fiecare reacție a enzimelor este supusă acțiunii legii maselor, adică concentrației produsului format intermediar din substrat - enzimă și viteza de reacție devine cu atît mai mare, cu cît ambele componente de reacție sînt mai concentrate. La aceasta se mai adaugă o altă însușire a amidonului, care acționează ca un coloid protector, în aceeași direcție, pentru substanțele albuminoide termolabile, ale moleculei de enzimă.

- **Influența activatorilor:** Sînt activatori, substanțele care accelerează reacțiile enzimatice și pot avea caracter cationic sau anionic (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , PO_4^{3-}), ca și compusi organici (cistina). Activitatea acestor substanțe este dependentă de natura enzimelor. Astfel, amilaza pancreatică acționează catalitic numai în prezența ionilor de sodiu.

- **Influența agenților de udare:** Soluțiile de descleiere cu enzime prezintă o capacitate redusă de udare, limitată în plus și de capacitatea de acțiune redusă a enzimelor la temperatură. Pelicula propriuzisă de incleiere, mai poate conține și ceruri, care și ele diminuează capacitatea de udare. Practic, se recomandă folosirea unor agenți de udare ca produsele de condensare ale acizilor grași.

Influența inhibitorilor: Unele tenside, utile în calitate de agenți de udare, pot acționa însă ca inhibitori ai enzimelor. Astfel, tensidele neionice nu exercită o acțiune inhibitoare, spre deosebire de sulfatii de alchil care exercită o asemenea acțiune. Alchil eril sulfonatii pot determina o scădere a acti-

vității enzimelor, pînă la 80%.

Acțiunea de inhibare nu este dependentă numai de acțiunea și natura tensidului, ci și de natura preparatului enzimatic. Unii emulgatori ca și cei adăugați la folosirea solvenților, pot influența negativ acțiunea enzimei.

Din fig. 2.20 reiese că viteza de hidroliză a amilozei, se schimbă în funcție de compoziția și structura moleculară a compusului gras folosit. În pelicula de încliere s-au găsit complexi între amiloză și acești compuși „grasi”

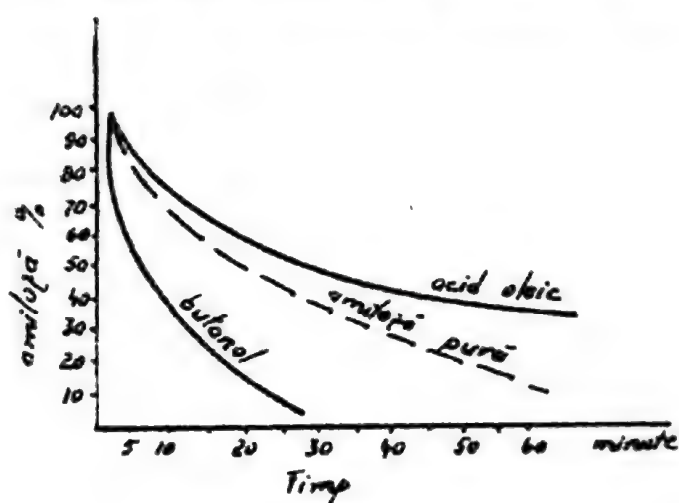


Fig. 2.20. - Influența unor adaosuri, în pasta de încliere, asupra activității enzimatice.

Această acțiune inhibitoare se manifestă prin creșterea rapidă a viscozității pastei de amidon, pierderea capacității de a forma pelicule și a capacității de încliere și indică formarea posibilă a unui compus al amidonului cu acizii grași. În urma studiilor întreprinse, s-a constatat că pentru compuși asemănători, există o înfășurare în spirală a catenelor de amiloză în jurul catenei de compus emolient, centrală. Compușii grași, legați așa de complex, nu vor putea fi extragi cu solvenți obișnuiți, ci doar cu solvenți pelari.

S-a analizat cantitatea procentuală a amilozei care precipită datorită acțiunii diferiților emolienți de încliere. Pentru aceasta s-au folosit amiloze pure, iar cantitatea de emolient s-a luat în funcție de proporția de amiloză-amilopectină, de cinci ori mai mare de cît se obișnuiește în rețetele industriale. Rezultatele obținute sînt ilustrate în tabelul 2.4.

Tab.- 2.4.

Emolient	amiloză precipitată (%)
1. Acid oleic	100
2. Săpun	98
3. Emulsie de talc	96
4. Oxietilgliceridă	59
5. Săpun cu bază organică	52
6. Reactivi cu formă nedefinită	41
7. Idem	9
8. Idem	3,5

Ionii de cupru, zinc, nichel, plumb, cobalt, magneziu au de asemenea, acțiune inhibitoare asupra amilazelor.

2.2.2.2. -Cănsiderații practice în descleierea enzimatică

Din comportările caracteristice ale amidonului și enzimelor descrise rezultă concluzii tehnologice care nu pot fi neglijate.

În general, se poate afirma că descleierea cu amilază bacteriană este posibilă pe orice utilaj folosit astăzi în pregătire.

În realizarea procesului se disting trei etape:

- inhibarea țesăturii
 - depozitarea, în vederea realizării acțiunii amilazei asupra peliculei de amidon,
 - solvirea și îndepărtarea produsilor descompuși,
- durata totală a acestuia depinzând de procedeul adoptat, de natura și concentrația enzimelor folosite.

Importanți în reușita operației de descleiere sînt următorii factori: structura țesăturii, umezirea și încărcarea materialului cu soluția de descleiere, compoziția soluției de descleiere, durata de dizolvare și de îndepărtare prin spălare a produsilor rezultați.

- Structura țesăturii Reprezentarea schematică din figura 2.21. demonstrează că o țesătură cu contextură rară oferă mediului de descleiere o suprafață mult mai mare de cît o țesătură cu desime mare în urseală și bătătură.



Fig.2.21. - Raportul spațiilor goale la țesături cu densități diferite.

Într-o țesătură densă, proporția punctelor de legare, greu accesibile este mai mare de cât într-o țesătură rară. Deci, o țesătură densă va fi mai greu de descleiat de cât una rară.

- Umezirea și încărcarea țesăturii cu flotă de descleiere. Un rol important îl are în acest caz durata de tratare și gradul de stoarcere.

În general, țesătura crudă trece cu viteză mare prin mașina de pirlit, iar la ieșirea din această mașină ea este trecută cu aceeași viteză prin soluția de descleiere, fiind apoi depusă în falduri sau înfășurată pe sul. Plusul de flotă cu care se încarcă țesătura în acest proces este în medie de 60-80%, raportat la greutatea țesăturii uscate. Această cantitate de lichid este încă insuficientă pentru a putea da rezultate optime.

Pentru importanța pe care o prezintă acest punct, se explică în amănunt următoarele:

După cum s-a menționat, structura țesăturii influențează foarte mult raportul dintre volumul firelor și goluri. Eventualele goluri disponibile în țesătură vor fi numai în cazul ideal saturate cu flota de descleiere. În realitate, de cele mai multe ori, aceste goluri vor fi ocupate de bule de aer sau de spuma din flota de descleiere.

Lipsa de apă, considerabilă în sine, în țesătura crudă din fibre celulozice, devine mai acută, prin aceea că o parte importantă din apa aplicată inițial la suprafața fibrei, difuzează în fibră sub această formă de apă de umflare și deci, nu mai este disponibilă descleierii propriuzise.

La descleierea prin procedeul de imbibare și depunere,

sau infăgurare, este important ca materialul să rețină o cantitate suficientă de apă; care trebuie să corespundă practic cu capacitatea maximă de reținere a apei în țesătura respectivă.

Capacitatea maximă de reținere a apei depinde de doi factori:

- cantitatea de apă care pătrunde în interstițiile dintre fibrele care formează firul și cele dintre firele care formează țesătura; această cantitate de apă, notată cu a_1 , este deci condiționată de structura firelor și țesăturilor,

- apa de umflare, care este o apă caracteristică a fibrei; această apă intrată în interiorul fibrei, notată cu a_u , nu participă la procesul de solvire și îndepărtare a substanțelor de încheiere. Cantitatea totală reținută de țesătură la imbibare este deci:

$$a_t = a_1 + a_u$$

Mecanismul pătrunderii apei la imbibare pe fulard, în țesătură, poate fi schematizat ca în fig. 2.22.

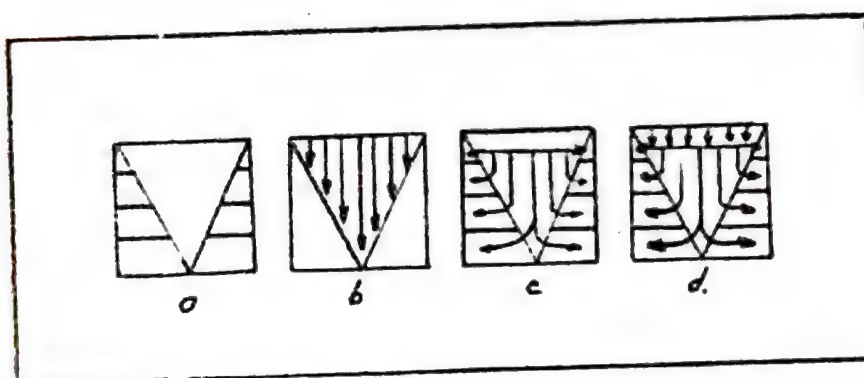


Fig. 2.22

Fig. 2.22.-a simbolizează o secțiune în țesătura uscată, porțiunile punctate reprezintă substanța textilă solidă, iar cele nepunctate, volumul liber, interstițial al țesăturii, umplut cu aer. În prima fază a udării apa, respectiv soluția de tratare, pătrunde în spațiul interstițial (fig. b), volumul de lichid atingând umflarea completă a acestui spațiu, a_1 . În continuare urmează umflarea fibrei prin sorbție de apă dar, în condiții adecvate, spațiile sînt din nou umplute (fig. c). Tocmai aceste condiții adecvate trebuie stabilite pentru a se asigura umflarea completă a spațiilor interstițiale, mărimea a_1 trebu-

ind să atingă valoarea maximă (fig. d). O asemenea condiție ar fi, de exemplu, menținerea țesăturii în contact cu soluția de tratare, o durată suficient de mare, înainte de a fi stoarsă și înfășurată.

Acest lucru este însă în mod obșnuit, greu de realizat, ținând cont că țesăturile de bumbac, după pirlire, sînt trecute cu aceeași viteză prin cada maginii de imbibat. Volumul mic al căzii de imbibare și viteza mare de trecere a țesăturii, nu asigură însă, durate suficiente (doar 30 secunde), pentru obținerea valorii maxime a mărimii a_1 și în consecință, a mărimii a_t . Practic, valoarea maximă a lui a_t variază în funcție de structura țesăturii între 50-80%, ceea ce explică în mare măsură și insuficiența frecvență a operației de descleiere.

O altă cale pentru obținerea valorii maxime a cantității totale de apă reținută, este și folosirea unui agent de umectare corespunzător, care permite reducerea duratei de imersare la 8-15 secunde.

Durate de imersie și mai scurte, respectiv viteze mai mari de lucru, pot fi realizate prin dubla imersie - dublă stoarcere, conform fig. 2.23.

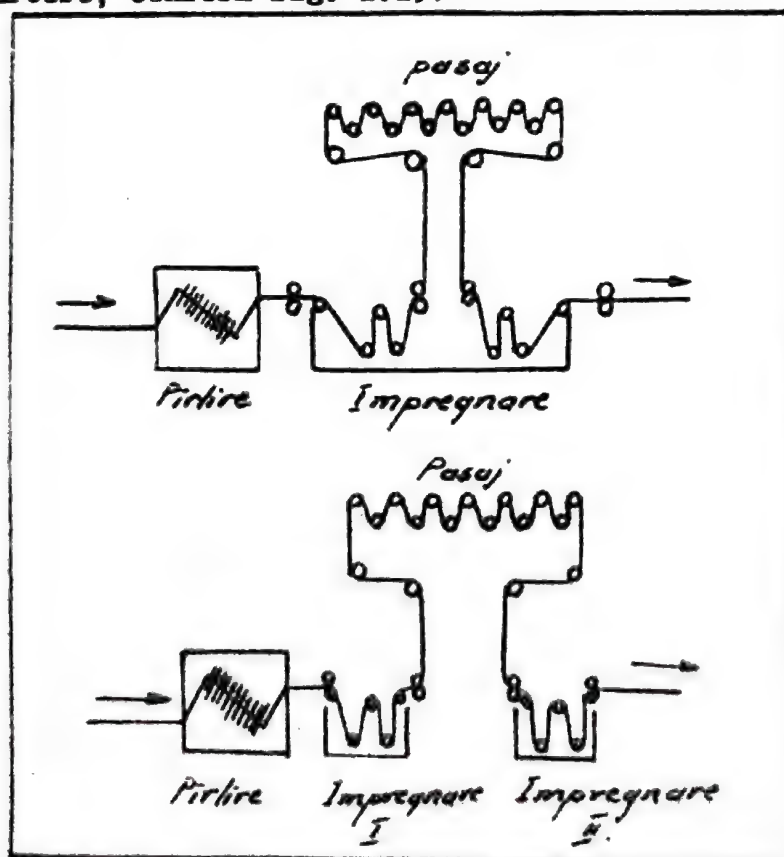


Fig. 2.23

Practicianul va ține seama de următoarea regulă empirică: cu cât țesătura va conține mai multă apă, cu atât descleierea se va efectua mai repede și mai bine.

În ceea ce privește folosirea agenților de umectare în baia de descleiere, trebuie să se țină seama de faptul că în scurtul timp de trecere a țesăturii prin baie, ea trebuie să se încarce cu o cantitate mare de flotă. De aceea, se recomandă ca agenții de umectare să producă cantități minime de spumă, să poată fi îndepărtați cu ușurință prin spălare și să nu influențeze negativ acțiunea enzimelor.

Ca agenți de udare pentru descleiere se recomandă produse neio-nice polioxietilate, produse de condensare ale acizilor grași și alchilnaftalinele sulfonate. Prezența unor asemenea produse în baia de descleiere compensează insuficienta capacitate de udare a țesăturii, limitată de temperatura de inactivare a enzimelor.

Udarea materialului este îngreunată și de prezența în pelicula de încleiere a cerurilor. Dacă folosirea de deruri pare recomandabilă, trebuie subliniat că emulgatorul respectiv influențează negativ acțiunea enzimei. În același sens trebuie să se acorde atenție la descleiere, folosirii de solvenți care, ca atare, nu au acțiuni negative, acestea putând fi însă provocate de emulgator.

După încărcarea țesăturii cu flota de descleiere, începe faza propriu-zisă de descleiere, prin umflarea fibrei și descompunerea amidonului, urmată de dizolvarea produselor de descompunere. Toate aceste procese sînt legate de timp.

În cazul - mai rar folosit - al descleierii în bazine, care constă în menținerea materialului textil pe tot timpul acțiunii, în soluția agentului de descleiere, durata este de 2 - 3 ore, după care urmează spălarea.

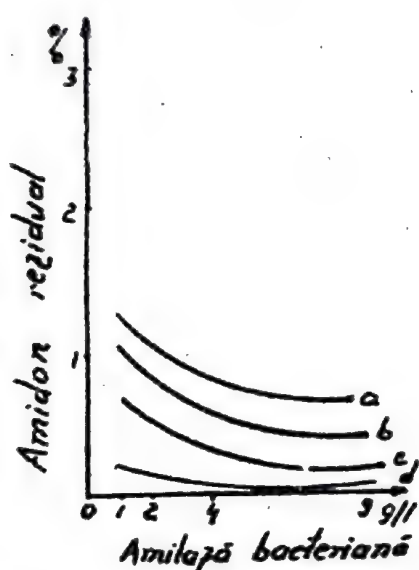
În cazul frecvent - al imbibării - se trec țesăturile printr-un fular al cărui jghiab conține soluția de produse enzimatice (acest fular este de regulă cuplat cu mașina de pîrlit) Țesătura astfel imbibată este depozitată în bazine, pentru o durată care variază de la 8 - 12 ore după care, trece la mașina de spălat, unde se îndepărtează produsele solubile rezultate în faza de depozitare.

Spălarea în vederea eliminării substanțelor solubile de pe țesături, este ultima fază a procesului de descleiere.

Intensitatea spălării trebuie să fie în concordanță cu structura țesăturii. În funcție de aceasta, țesătura poate fi spălată pe mașina de spălat în lățime, pe jigher, sau pe alte tipuri de mașini, raportul de flotă, circulația flotei, ca și temperatura și compoziția băii, având un rol important.

S-a dovedit că prezența hidroxidului de sodiu în baia de spălare contribuie la accelerarea procesului (fig. 2.24.)

Fig. 2.24. - Amidon rezidual pe țesătură, în funcție de cantitatea de amilază și de condițiile de spălare.



- a) - apă
- b) - Na_2CO_3 4 g/l
- c) - NaOH 2 g/l
- d) - NaOH 10 g/l

Curba a din figură arată că și în cazul în care se folosesc cantități mari de amilază, procentul de amidon rezidual pe țesătură este ridicat. Adăosul de carbonat de sodiu și de hidroxid de sodiu în baia de spălare, aduce în acest sens îmbunătățiri vizibile, iar completa îndepărtare a resturilor de amidon, se obține abia la un adăos de 10 g/l NaOH în baia de spălare (curba d).

2.2.3. - Descleierea enzimatică continuă

Problema descleierii continue, permite observarea a două direcții de bază pe care trebuie să le folosească tehnologia, pentru rezolvarea acestei probleme.

a) - Prima se bazează pe faptul că descleierea prin depozitare trebuie menținută, dar să fie executată în orice caz, în timp mai scurt. Datorită unor modificări constructive a instalațiilor, s-a realizat, cu toate că duratele de depozitare sînt foarte scurte, o circulare continuă a țesăturilor.

b) - A doua direcție se bazează pe stabilizarea amidonului cu amidon și stabilizatori, cu aplicarea concomitentă într-un timp scurt a temperaturilor ridicate, pînă aproape de 100°C , cu stabilizatori.

A) - În primul caz, o condiție importantă este cea a imbibării; trebuie să fie totală și uniformă. De reținut aici, că țesătura înclăiată și hidrofoabă are în operația de descleiere, primul său contact cu apa. Într-un fulard de impregnare cu viteză mare, este greu de obținut o imbibare într-un timp de contact ce nu depășește 10 secunde. De asemenea, este necesar ca țesătura la ieșirea din fulard, să aibă gradul de stoarcere de cel puțin 80%.

În acest caz este necesar să se folosească agenți de udare adecvați, cu următoarele proprietăți:

- să fie activi la temperatură scăzută și la cald (70°C)
- să nu spumeze, mai ales că o țesătură nedescleiată aduce cu sine aer în baia de descleiere
- să reziste la acțiunea enzimelor.

Întru cît aproape fiecare proces chimic are o viteză de reacție accelerată și totodată activitatea enzimelor poate fi aproape dublată în cadrul limitelor de stabilitate a temperaturii prescrise, atunci cînd temperatura crește cu 10°C , se recomandă în cazul procedeelor moderne cu funcționare rapidă, amilaze bacteriene, stabile la temperaturi ridicate. Temperaturile ridicate mai prezintă avantajul că țesăturile brute supuse acestui prim proces de tratare umedă, sînt bine udare, iar amidonul de pe fibră este umflat intens. Temperaturile optime aplicate la amilazele bacteriene, sînt dispuse de-asupra punctelor de înclăiere ale tuturor amidonurilor native. În acest mod, este favorizat un atac rapid asupra moleculei de amidon.

La proiectarea instalațiilor de descleiere continuă, trebuie să se clarifice, în primul rînd, modul de conducere a țesăturii (în foaie întinsă, sau sub formă de funie)

Procedeul cunoscut pentru descleierea în „funie” sau „streang” permite o durată de staționare a materialului în pipă de 20-40 minute, care depinde de viteza materialului și de mărimea instalației. În cursul staționării în pipă, se produce scindarea enzimatică a maselor de înclieiere pe bază de amidon. Este foarte important ca țesătura să vină în contact intens cu flota de descleiere, adică să fie bine îmbibată și introdusă la temperaturi, pe cât posibil ridicate. Pentru realizarea unei accelerări a reacției, se poate realiza un „goc cu aburi” (pr. Dupont)

În comparație cu metodele discontinue și semicontinue, descleierile de scurtă durată nu sînt încă răspindite. Motivul este, probabil, prețul lor mai ridicat, deoarece în afara unui consum mare de aburi, sînt necesare concentrații mari de enzime.

Un brevet german, în acest sens, se bazează în primul rînd pe faptul că enzima capătă o stabilitate importantă în prezența unor cantități mari de amidon și din această cauză, poate suporta pentru un timp scurt (cîteva minute), temperaturi pînă la 100°C, la care în mod obișnuit, în condiții normale, ar fi degradată. Aceste temperaturi ridicate determină o scindare rapidă a amidonului, astfel încît, descleierea decurge într-o fracțiune a timpului necesar în mod normal. După cum s-a mai spus, protecția enzimei de către amidon se rezumă numai la cîteva minute, astfel încît, concentrațiile de enzime trebuie neapărat menținute mai ridicate, de cît la precedeele cunoscute.

Efectuarea tehnică a procedurii este simplă: țesăturile se impregnează într-o cadă cu role, cu o soluție de amilaze bacteriene. După o stoarcere 110% sînt conduse printr-un vaporizator, unde temperatura trebuie să fie cuprinsă între 95-98°C. Pentru ca țesăturile să nu se usuce, este necesar ca reacția să se producă într-o atmosferă suficient de umedă. Țesăturile trebuie să aibă astfel la ieșirea din vaporizator, cel puțin același grad de umiditate pe care îl au la intrare. Timpul de staționare în vaporizator trebuie să fie aproximativ 3 minute, astfel ca viteza de trecere să fie reglată în mod corespunzător.

Wallerstein propune ca în locul vaporizatorului să se monteze o cadă cu-rolă, în care se introduce NaCl 0,1%, precum și cantitatea corespunzătoare de enzime. Temperatura acestei flote de descleiere trebuie să fie aproape de limita de fierbere. În acest caz, elorura de sodiu are menirea de a inhiba în mare

măsură disociere
binta și de a st
rapidă a amidon
sege în stare

2.2.4

Procede
surare (Pad Rol

- fular
luție de enzime

- stoar

- infă

- intr

ție termică;

- spăl

. În cam

pînă la patru

mai mari de ex

eficiență ecor

deul fulardar

cestuia din u

Proce

Benteler incl

- ud

nului ;

- în

- st

- de

tării) în tîl

făgurare con

-

De

zime bacteri

imbibare cu

la 100°C timp

Cu

rezultate f

pe reactoru

I

măsură disocierii legăturii de amidon - amilază în apă fierbinte și de a stabiliza astfel amilazele bacteriene. Scindarea rapidă a amidonului este favorizată de faptul că acesta se găsește în stare umflată.

2.2.4. - Procedee de descleiere enzimatică

2.2.4.1. - Descleierea materialelor de bumbac

Procedeele discontinue de descleiere fulardare - înfășurare (Pad Roll) includ următoarele faze:

- fulardare (la fulard, cadă cu role, saturator) cu soluție de enzime;
- stoarcere;
- înfășurare;
- introducerea sulurilor cu țesături în camera de reacție termică;
- spălare.

În camera de reacție, descleierea se produce în două până la patru ore la temperatura de 60-70°C, dar la concentrații mai mari de enzime, durata poate fi redusă la o oră. Calcule de eficiență economică asupra descleierii la jiger și după procedeul fulardare - înfășurare arată substanțiale avantaje ale acestuia din urmă, chiar la metraje mici.

Procedeele continue de descleiere efectuate pe utilaje Banteler includ fazele:

- udare într-un tunel de aburire pentru umflarea amidonului ;
- imbibarea cu soluție de enzime;
- stoarcere la 110%;
- desfășurarea reacției (fază corespunzătoare depozitării) în timp de 40 minute, pe dispozitivul de înfășurare-desfășurare continuă;
- spălare finală.

Descleieri după procedeul fulardare - aburire cu enzime bacteriale de tipul Rapidase, pot fi obținute după schema: imbibare cu soluția de 20 g/l Rapidase; stoarcere 90%; aburire la 100°C timp de 1,5 - 2 minute; spălare la 90°C.

Cu același produs de tip Rapidase au fost obținute rezultate foarte bune prin aburire timp de 10 secunde la 130°C, pe reactorul Monforts.

În procedeele continue pot fi folosite și pipe, care

permit o depozitare de 30-40 minute, dar cu soluții concentrate de enzime, durata depozitării poate fi redusă substanțial.

Astfel, cu 10 g/l Rapidase, depozitare timp de 10 min. și spălare la 90°C, rezultă 0,8-1,51 mg/g amidon rezidual; cu 7 g/l enzimă depozitare 10min și spălare alcalină la 90°C, urmată de o spălare tot la 90°C, amidonul rezidual este redus la 0,18-0,7 mg/g.

O variantă interesantă constă în imbibarea cu soluții de 7 g/l Rapidase, a doua imbibare cu o soluție alcalină de 25 g/l NaOH la temperatura de 50°C, depozitare timp de o oră la 98°C; amidonul rezidual a fost de 0 - 0,09 mg/g. Soluția alcalină de imbibare reprezintă și prima treaptă a procesului de albire.

2.2.4.2. - Procedee de descleiere pentru țesăturile cu conținut de fibre sintetice

În aceste cazuri, la alegerea unei rețete de descleiere se recomandă:

- o enzimă pentru hidrolizarea amidonului de preferat bacterială;
- clorură de sodiu pentru activarea enzimei și mărirea termostabilității
- un solvent pentru îndepărtarea cerurilor;
- un emulgator pentru solvent, care poate fi în același timp și agent de udare și care trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să emulsioneze bine solventul, să nu inactiveze enzima, să nu provoace pete la vopsirea ulterioară în cazul când nu este complet îndepărtat.

În cazul când apretul conține pe lângă amidon și copolimeri acrilici carboxilat, aceștia sunt îndepărtați în baie de spălare ulterioară, care trebuie să fie alcalină. Nu se poate realiza concomitent descleierea și spălarea alcalină, care ar inactiva enzima.

Trebuie subliniat că chiar acilații de sodiu din pelicula de încheiere pot ridica pH-ul băii de descleiere la 9-9,5 și deci inactivează enzima. În acest sens, la stabilirea rețetei de încheiere se recomandă copolimeri acrilici care dau în soluție un pH 8. Aceștia fiind mai flexibili sunt mai utili la încheiere.

Practic se separă operațiile de descleiere de cele de spălare. Solventul și emulgatorul respectiv pot fi adăugați în

oricare din cele două băi.

Pentru țesăturile mixte din fibre poliesterice/celofibră sau triacetat/celofibră cu urzeli încleiate cu amidon, se pot obține rezultate bune la descleiere prin folosirea unei enzime bacteriale și a unui agent de udare. Țesăturile imbibate pe o mașină Intensiva, cu soluția de descleiere la temperatura de 70°C și grad de stoarcere 90-100% sunt tratate, în flux continuu, într-un aburitor cu presiune, timp de 45 secunde și trecute apoi prin baia de spălare ce conține un detergent; în continuare urmează clătirile la cald și rece.

2.2.5. - Descleierea chimică

Folosirea ca agenți de descleiere a unor soluții de agenți chimici, depășește obiectivele transformării amidonului în produse solubile. Acțiunea acestora constituie și o activare a proceselor ulterioare de fierbere și albire, reprezentând în multe cazuri, căi de pregătire a acestora, sau de creștere a unor premize pentru simplificarea lor (durată mai mică, consumuri specifice reduse).

Trebuie precizat că acțiunea unor asemenea tratamente nu este ilustrată după efectul lor imediat, ci după indicii țesăturii albite, deci după fierberea și albirea propriuzisă. Din acest motiv le mai este consacrată și denumirea de „tratamente preliminare fierberii”

Degradarea chimică a amidonului poate fi realizată prin următoarele căi:

- hidroliza cu cataliză acidă;
- degradarea oxidativă.

2.2.5.1. - Hidroliza cu cataliză acidă

În acest caz, poate fi folosită soluția de acid sulfuric 5-10 g/l, în care țesătura este imbibată la 40°C; urmează depozitare 2-6 ore. Durata de depozitare este mai mare sau mai mică, după cum temperatura de impregnare este mai mare, respectiv mai mică.

Efectul tratamentelor acide în scopul descleierii se reflectă în indicii superiori ai țesăturilor fierte, care prezintă hidrofiliu superioare față de tratamentele clasice, datorită efectului deosebit al acidului, asupra conținutului de calciu și magneziu din fibre.

2.2.5.2 - Degradarea oxidativă a amidonului

Degradarea amidonului pînă la produse solubile, se realizează și sub acțiunea oxidanților. În acest sens, pot fi folosiți, mai mulți agenți chimici:

- Compusi ai clorului, ca de pildă hipocloriții de sodiu și calciu, în soluții de 1-3 g Cl/l, la temperatura de 20-25°C, cu durată de acționare de cîteva ore, sau compusi de tipul cloraminelor și monoclorureii, folosiți la 70-80°C, sau chiar la fierbere.

Practica ilustrează că aceste tratamente cu substanțe generatoare de clor activ, permit obținerea unui efect de descleiere bun și o scădere ulterioară a concentrației agentului de albire, fără afectarea suportului celulozic.

Suplimentar, lignina aflată accidental pe material este clorurată, iar solubilitatea clorligninei în soluția ulterioară de fierbere explică faptul că după fierberea alcalină, ea dispare în cea mai mare parte.

- Bromitul de sodiu, a cărui folosire permite o serie de avantaje ca: durate scurte, posibilitatea combinării descleierii cu tratamentul alcalin, capacitate de vopsire uniformă și mărită a țesăturii.

Din cercetările efectuate asupra mecanismului reacției de oxidare cu bromit de sodiu rezultă o perfectă analogie cu cel al cloritului de sodiu. După o primă interpretare acțiunea bromitului asupra substanțelor reducătoare ca amidonul, s-ar desfășura astfel:



deci o reacție analoagă ca cea dată de Hefti pentru clorit.

Deși alte interpretări, în soluția apoasă, bromitul de sodiu se hidrolizează după ecuația:



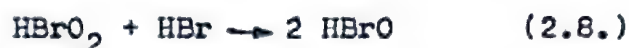
În prezența unei substanțe reducătoare ca amidonul, oxidarea se datorează reacției:



Cu formarea acidului bromhidric, pH-ul scade, crește concentrația ionilor de hidrogen și deci cantitatea de acid bromos, reacția (2.7.) este deplasată la dreapta. Alcalinizarea soluției

determină stabilizarea acesteia.

Soluțiile de bromit sînt mai nestabile de cît cele de clorit. Din interacțiunea acidului bromos cu acidul bromhidric rezultă acid hipobromos:



Din descompunerea acidului bromos poate rezulta BrO_2 foarte nestabil, din descompunerea căruia poate rezulta de asemenea oxigen și acid hipobromos, în mediu alcalin, respectiv hipobromit.

Efectul de descleiere deosebit al bromitului trebuie atribuit deci, acțiunii combinate a acizilor bromos și hipobromos, eventual și descompunerii bioxidului de brom format în soluție, în brom și oxigen.

Degradarea amidonului se produce nu numai prin ruperea legăturilor $\text{C}_1\text{-C}_4$ ci și prin oxidarea grupelor alcoolice la atomii C_2 și C_3 . Dialdehidele amidonului (rezultate la atomii C_2 și C_3) sînt insolubile în apă, dar foarte solubile în alcalii, mediu în care legătura semiacetalică $\text{C}_1\text{-C}_4$ devine de asemenea sensibilă și se rupe ușor. În acest fel se explică faptul că acțiunea bromitului trebuie desăvîrșită printr-o spălare energetică.

Pentru un proces corect de descleiere este necesară o concentrație limită de bromit, temperatura nu trebuie să fie mai mare de 30°C , iar pH-ul aproximativ 10.

Potențialul redox într-o soluție de bromit în prezența unui reducător fiind mare iar energia de activare foarte mică, se impune respectarea riguroasă a condițiilor de lucru și eventuala adaptare a acestora funcție de impuritățile bumbacului și de cantitatea de amidon.

În ceea ce privește influența bromitului asupra substratului celulozic, curba depolimerizării acestuia din urmă în funcție de pH are aceeași alură ca și la albirea cu hipoclorit, dar maximum-ul degradării crește la un pH cu trei unități mai mare.

Parametrii uzuali folosiți la descleierea cu bromit de sodiu sînt stabiliți după cum urmează:

- concentrația în brom activ 0,1-1g/l;
- un agent de udare pentru asigurarea pătrunderii soluției;

- volum mic al jghiabului fulardului, pentru înlocuirea rapidă a soluției, deoarece la o stoarcere, o parte din amidon cade în baie, reacționează cu bromitul, micșorând astfel concentrația acestuia;

- temperatura obținută sau până la 50°C ;

- pH-ul de la 9 în sus; cu cât pH-ul este mai mare, cu atât reacționează mai mult bromit cu hemicelulozele, măbind consumul specific;

- durata de depozitare, la pH 10, 12-15 minute; după acest timp bromitul este transformat în bromură și depozitarea poate fi prelungită după nevoie;

- tratamentul alcalin este absolut necesar.

Descleierea cu bromit de sodiu poate fi executată după procedeul în două trepte, sau într-o singură treaptă.

La procedeele în două trepte, țesătura este imbibată cu o soluție de 0,1% brom activ, alcalinizată cu Na_2CO_3 , depozitată timp de 10-15 min., după care urmează fierberea alcalină. După cel de-al doilea procedeu, țesătura este imbibată cu soluția care conține 0,15-0,3% brom activ (raportat la greutatea țesăturii) și este alcalinizată cu NaOH , tratarea făcându-se la cald, în condițiile unei aburiri și depozitări la temperaturi de $95-96^{\circ}\text{C}$.

Încercări industriale au arătat posibilitatea fluxurilor continue, pentru ambele procedee,

La procedeul în două trepte depozitarea se face în pipele uzuale liniilor continue, iar la procedeul într-o singură treaptă, la folosirea de concentrații mai mari de brom activ (4,5 g/l), în acest caz este suficientă o aburire de 45 secunde, la 102°C .

Rezultate bune au fost obținute și pentru descleierea articolelor mixte poliester - bumbac.

- Substanțe care acționează prin oxigen, ca de pildă: persulfatul de sodiu (Eliminol), perboratii, percarbonații.

De o importanță deosebită se bucură în prezent, folosirea persulfatului de amoniu, în descleiere.

În raport cu procedeele convenționale de descleiere, persulfatul permite realizarea în flux continuu a tratamentelor de curățire-albire, după trei tipuri de procedee:

- descleierea și fierberea alcalină concomitentă, urmată de albire;

- descleierea și fierberea în două operații distincte, însă fără spălare intermediară;

- albirea pe țesătură crudă, urmată de descleiere, fără spălare intermediară.

În toate cazurile, aceste procedee permit economii de apă și energie datorită eliminării, în raport cu procedeele convenționale, a unor faze tehnologice și a reducerii duratei. Procedeele se adaptează bine, la toate tipurile de țesături (bumbac 100% și amestecuri).

2.3.-Tratamente de curățire prin fierbere și aburire alcalină

2.3.1. - Mecanismul curățirii alcaline

Fibra de bumbac conține cca. 10% impurități naturale, iar țesătura poate conține, în mod accidental, alte substanțe.

S-a stabilit că o îndepărtare aproape totală a impurităților (care au efecte negative asupra operațiilor ulterioare), se poate realiza numai prin tratare alcalină la cald.

Acest efect se realizează prin acțiunea simultană a două reacții diferite:

- Hidroxidul de sodiu produce o umflare puternică a fibrelor celulozice și implicit, o creștere apreciabilă a suprafeței interne, ceea ce îmbunătățește proprietățile care determină eficacitatea operațiilor ulterioare de finisare.

De asemenea, se produc și unele modificări structurale ale celulozei, care o fac mai reactivă în operațiile din finisare. Peretele primar este degradat, ceea ce concurează la creșterea hidrofiliei, a capacității de vopsire, a îmbunătățirii sorbției produselor chimice auxiliare, etc.

- Impuritățile fibrei sensibile la acțiunea alcaliilor, sunt eliminate în acest proces.

În legătură cu îndepărtarea impurităților fibrei, se pot enumera următoarele fenomene:

- Cerurile nesaponificabile sunt dislocate și emulsionate de săpunurile rezultate din saponificarea acizilor grași liberi din ceruri, sub acțiunea hidroxidului de sodiu. Într-un tratament alcalin de curățire, bine condus, cerurile se îndepărtează într-o proporție de 65-70%. O menținere a unui procent rezidual de ceruri de 0,3% este necesar pentru păstra-

rea moliciunii tugeului.

- Indepărtarea substanțelor pectice se realizează prin hidrolizarea acizilor poligalacturonici, a depolimerizării treptate a acestora, acizii rezultați trecînd în sărurile de sodiu solubile (produsele finale de hidroliză sînt sărurile de sodiu ale acidului galacturonic și metilat de sodiu).

Substanțele pectice sînt îndepărtate în proporție de 100%.

- Substanțele proteice se îndepărtează de asemenea prin hidroliză, aminoacizii rezultați trecînd în sărurile de sodiu solubile.

- Hemicelulozele se hidrolizează și ele formînd monozele respective (pentoză și hexoză), care conferă însușiri reducătoare soluției de tratare.

- Sărurile minerale se îndepărtează dacă soluția de tratare conține un dedurizant.

Un proces important este acela al îndepărtării depunerilor accidentale de lignină („puricii”). Totuși, datorită existenței și a unor substanțe solubile în alcalii, precum și a unor substanțe care se umflă în alcalii, se produce o afinare care duce la dislocarea acestora. Se creează astfel premise pentru ca în operațiile ulterioare de spălare și albire să se îndepărteze total. De importanță mare pentru acest proces de descompunere a substanței puricilor în timpul fierberii, îl constituie tratamentele preliminare, mai cu seamă cele cu hipocloriți.

2.3.1.1. - Influența factorilor în tratamentele alcaline de curățire.

În tratamentele alcaline de curățire a materialelor celulozice, hotărîtori sînt următorii factori: concentrația în alcalii, temperatura, durata, concentrația dedurizanților, adăusul de agenți de udare.

- Un factor important este concentrația soluției de hidroxid de sodiu.

Considerînd gradul de alb o măsură a curățirii materialului prin extracție alcalină, fig. 2.25. redă corelația lui cu concentrația soluției de tratare.

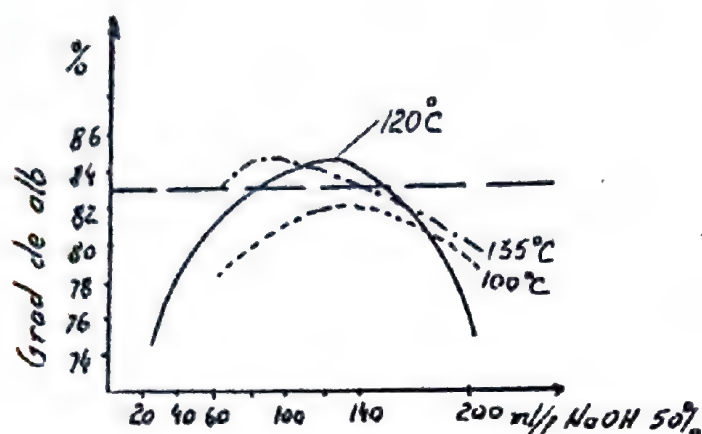


Fig. 2. 25. - Relația dintre gradul de alb și concentrația NaOH, la diferite temperaturi.

Din examinarea diagramei rezultă:

- pînă la o anumită concentrație de hidroxid de sodiu, gradul de alb variază în raport direct proporțional cu creșterea concentrației;

- există un punct critic al concentrației de NaOH, a cărui depășire provoacă îngălbenirea materialului și conform valorilor gradului mediu de polimerizare, degradarea acestuia; gradul de alb optim este deplasat odată cu creșterea temperaturii, spre concentrații de hidroxid mai mici.

- la temperaturi ridicate și sub presiune, concentrațiile optime se găsesc într-un interval mai restrîns, în comparație cu cele constatate la tratarea fără presiune, la 100°C.

-- Pentru tratamentele alcaline de curățire, temperatura s-a dovedit a fi un factor determinativ.

În figura 2.26 este ilustrată dependența gradului de alb de temperatură și durată.

Din examinarea diagramei rezultă:

- cu creșterea temperaturii crește valoarea absolută a gradului de alb;

- crescînd temperatura, același efect de curățire se realizează în cadrul unor durate din ce în ce mai reduse.

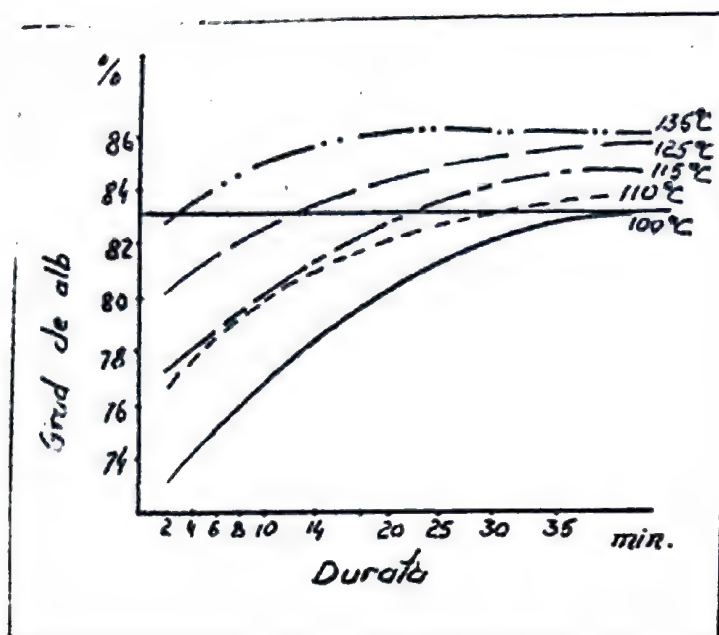


Fig. 2.26 - Relația dintre gradul de alb și durata de tratare la diferite temperaturi.

Aceste concluzii sînt foarte importante pentru pregătirea materialelor din amestec de bumbac și fibre poliesterice, unde durată mare de tratare are influențe negative asupra integrității componentei sintetice.

- În direcția influenței dedurizantilor în tratamentele de curățire alcalină, pot fi privite ca esențiale lucrările lui Kirner și Lamne.

Modul în care influențează concentrația de dedurizant (sarea de sodiu a acidului etilen diamino tetracetic), gradul de curățire al materialului este ilustrat în fig. 2.27.

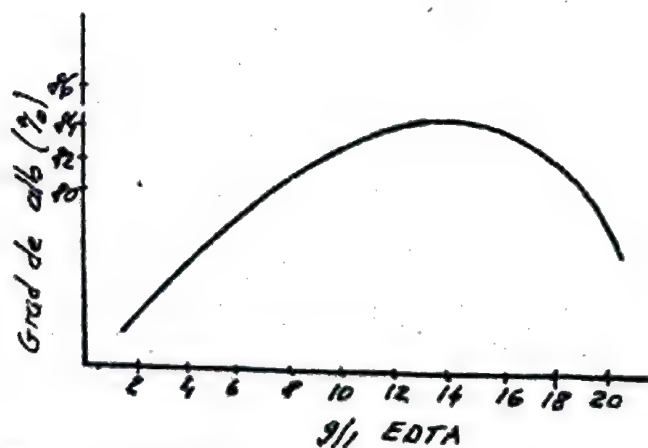


Fig. 2.27. - Dependența gradului de alb în funcție de concentrația de acid etilen diaminotetracetic)

Se remarcă că odată cu creșterea concentrației de de-
durizant în baie, gradul de alb crește până la o valoare limită.
O mărire peste această valoare a cantității de Trilon B, nu duce
la îmbunătățirea gradului de alb.

2.3.2. - Considerații practice la tratamentele clasice de curățire prin fierbere alcalină

Fierberea alcalină sub presiune reprezintă operația
de curățire în tehnologia clasică. Ea poate fi efectuată asupra
țesăturilor conduse în funie sau în stare lată, în autoclave, la
o presiune de 2-3 atmosfere și temperatură de 130°C. Agentul de
tratament este hidroxidul de sodiu în concentrație de 8-20 g/l.

În procesul de fierbere alcalină este nevoie de o cantitate
mult mai mare de NaOH de cât aceea calculată pentru proce-
sele principale. Acest lucru este explicat pe de o parte de
absorbția hidroxidului de către celuloză și pe de altă parte de
neesitatea unui exces, care să împiedice hidroliza sărurilor de
sodiu ale aminoacizilor și acizilor galacturonici, acizii liberi
putând precipita pe materialul fibros.

Deși înlocuirea hidroxidului de sodiu cu carbonat dă rezultate
mult inferioare în fierbere, totuși adăugarea la soluția de hi-
droxid a unei cantități de Na_2CO_3 s-a dovedit a fi utilă în prac-
tică, îmbunătățind efectul de curățire. Se adaugă o parte de car-
bonat de sodiu la 2 și 3 părți hidroxid de sodiu.

În fierbere este utilă și adăugarea unui detergent. Cel
mai vechi detergent folosit la fierberea sub presiune este să-
punul de colofoniu. Se pot folosi și săpunurile obșnuite, iar
în cazul apei dure este recomandabil un alcool gras sulfatat,
sau în genere un detergent stabil în apă dură.

În general compușii tensioactivi, în concentrație de
0,5-1%, contribuie atât la o mai bună udare a materialului fi-
bros, cât și la însuși procesul de curățire. Un adaos de 0,2%
sulfat de alchil la o fierbere sub presiune, a mărit gradul de
alb final la 77% față de 72% obținut fără detergent și față de
74% cu adaos de 0,2% săpun de colofoniu. Săpunul de colofoniu
s-a dovedit util și la îndepărtarea cerurilor (0,2% ceruri re-
ziduală cu alchil sulfatat, 0,15% ceruri cu săpun de colofoniu).
Detergenții se dovedesc utili și în cazul petelor de ulei mine-
ral provenite din țesătorie.

Se folosesc în aceste cazuri săpunuri cu solvenți organici.

Pentru evitarea inconvenientelor cauzate de duritatea apei și duritatea bumbacului, se folosește adăugarea de produse de tipul Calgonului (hexametafosfat de sodiu), sau Trilon.

În procesul fierberii pot apărea pe țesătură pete de rugină provenite fie din ape feruginoase, fie din contactul direct al țesăturii cu fundul sau pereții cazanului. Pentru evitarea acestor pete, fundul cazanului are de regulă un strat de pietre, iar pereții sînt văruiți. În același sens este utilă adăugarea în soluția de fierbere a silicatului de sodiu. Silicatul de sodiu contribuie însă și la creșterea eficacității fierberii; silicații de calciu și de magneziu ce rezultă în prezența durității apei, formează un gel hidratant, cu proprietăți absorbante. Capacitatea de absorbție a acestor geluri, împiedică reprecipitarea impurităților extrase din bumbac prin fierbere (acțiune coloid-protectoare). Practic, la o concentrație de 5 g/l silicat de sodiu în soluția de fierbere se constată o creștere apreciabilă a gradului de alb al țesăturii.

O sursă de degradare a celulozei în fierberea alcalină este oxigenul atmosferic. Fie inclus în interstițiile țesăturii, fie dizolvat în lichidul de fierbere, el este deosebit de periculos în condițiile alcalinității mediului de tratare. Este de subliniat faptul că oxigenul din aer, în mediu alcalin depolimerizează celuloza, cu formare de oxixeluloză, de aceea se impune eliminarea riguroasă a aerului din autoclavă. În linii mari aceasta se realizează prin introducerea soluției în autoclavă, de jos în sus.

Că o măsură de precauție în plus, se adaugă soluției de fierbere un reducător ca hidrosulfit de sodiu, rongalită, bisulfit de sodiu, etc. Cel mai folosit reducător este bisulfitul de sodiu, fiind ieftin și eficient.

Grija pentru evitarea acțiunii aerului trebuie menținută și la spălarea după fierbere. Necesitatea spălării cu apă fierbinte este cunoscută sub aspectul evitării reprecipitării impurităților extrase din fibră, dar și al celui de micșorare a pericolului de degradare (oxigenul atmosferic se dizolvă mult mai puțin în apă fierbinte).

2.3.3. -Cănsiderații practice privitoare la tratamen
tele moderne de curățire alcalină,
cu durate prescurtate

Progrese însemnate în realizarea procedeelor de curățire alcalină, în special în flux semicontinuu și continuu, au fost realizate prin folosirea posibilităților de îmbunătățire a proceselor de umflare, udare, dedurizare a bumbacului.

Posibilitatea executării acestor tratamente, cerute de tehnologiile de finisare continue, au putut fi introduse în practică, cu rezultate foarte bune, după realizarea următoarelor premise teoretice:

a) - o corelare optimă a factorilor determinanți: concentrație, durată, temperatură. Controlul și dirijarea acestor factori într-o linie modernă de pregătire - albire, continuă, depind exclusiv de utilajul respectiv.

b) - realizarea unei imbibări uniforme a materialului cu soluție alcalină

c) - conducerea spălărilor ulterioare astfel încât ele să îndeplinească condițiile unei bune extracții.

a) - Figura 2.28. ilustrează interdependența factorilor concentrație, durată și temperatură, concentrația fiind considerată drept factor variabil.

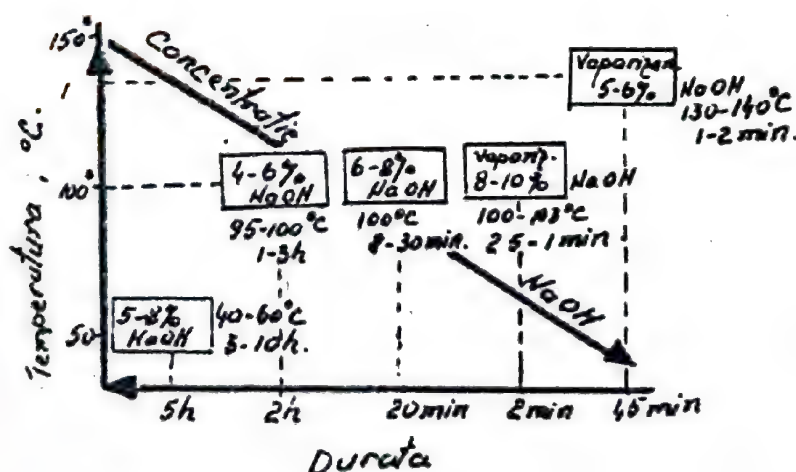


Fig. 2.28. - Interdependența factorilor în procesele de curățire alcalină.

La temperatura cea mai scăzută și durata de reacție cea mai mică, în mod logic, trebuie să se folosească cele mai mari concentrații de NaOH și în produse auxiliare. După diferențele de valori ale acestor trei factori, se pot stabili diferite procedee de curățire.

b)- Imbibarea țesăturii cu soluție alcalină, poate fi realizată pe două căi și anume:

- Imbibarea totală, procedează pe ud, este actualmente forma cea mai utilizată. Se folosesc căzi cu role, în care se produce, în măsură mai mare sau mai mică, un schimb de lichid între țesătura udă și flotă. Acest schimb de lichid variază, pe același utilaj, de la material la material, mai cu seamă dacă se lucrează la viteze diferite. Pe lângă acest dezavantaj mai intervine și acela al cantităților mari de flotă necesare la căzile cu role. În funcție de umiditatea inițială a țesăturii, lichidul de alimentare trebuie să aibă o concentrație de auxiliari de 2 până la 4 ori mai mare, de cât a soluției inițiale de lucru. Metoda implică un control riguros al concentrației băii, volumului acestuia, umidității țesăturii la intrarea și ieșirea din cadă, fără de care se pot produce inconveniente serioase. Se mai adaugă și complicațiile rezultate din absorbția hidroxidului de sodiu pe bumbac.

- Imbibarea de adiție, de asemenea procedează pe ud, evită inconveniente legate de schimbul de lichid, prin folosirea de jghiaburi în formă de V, de volum mic și în care imbibarea se face cu soluție relativ concentrată, soluția de alimentare având aceeași concentrație ca și cea de lucru. Se folosește și imbibarea cu soluție adusă numai între cilindrii de stocare orizontali (Zwickel). Această metodă are avantajul cantităților mici de lichid pierdute la terminarea operației, controlul precis al adaosului de auxiliari și uniformității imbibării în toată lungimea unui tren de țesături.

c) - Spălarea după tratarea alcalină: Pe suprafața și în interiorul fibrelor rămâne după tratamentele de curățire, o soluție alcalină foarte viscoasă, care conține produsele de degradare ale impurităților. La eliminarea lor, difuziunea are un rol preponderent și pentru realizarea ei este necesară o bună udare, determinată de durată, timp și de reducerea masivă a concentrației produselor de degradare.

S-a stabilit că într-o mașină de spălat în foaie, durata de trecere este insuficientă, ea necesitând o compensare prin factorul temperatură. Dacă impuritățile extrase sînt în concentrație mare pe material, prin scăderea necontrolată a temperaturii apei de spălare, aceste impurități se pot gelatiniza și aglomera, împiedicînd realizarea efectului urmărit.

În cazul mașinilor de spălat în funie, durata de tratare este mai mare și se realizează temperaturi de cca. 80°C , care au ca efect o spălare temeinică.

Cu cît se scurtează durata tratamentului alcalin și se mărește viteza de deplasare a materialului în agregate, cu atît mai importantă devine folosirea unui produs de udare cu rezistență mare față de electroliți. Produsul de udare trebuie aplicat în material, în proporție determinată și uniform, astfel ca după fierbere să treacă în soluția de spălare toate impuritățile degradate și emulsionabile.

2.3.3.1. - Procedee moderne de curățire alcalină

- Procedee cu durată mare. Aceste procedee se aplică pe instalații J-Box; Pad-Roll.

Modul de lucru practicat curent la aceste agregate prevede concentrații între 4-6% NaOH, cu produsele auxiliare corespunzătoare, la temperaturi de $95-98^{\circ}\text{C}$ cu abur saturat și durata de reacție de 1-3 ore pentru tratarea alcalină.

- Procedee cu depozitare la cald. În colțul din stînga al diagramei 2.28. sînt ilustrate condițiile cînd temperatura scăzută poate fi compensată prin ridicarea concentrației și duratei, respectiv la 5-8% NaOH și la trei ore. Astfel, printr-o tratare în două trepte, se poate obține un efect similar cu al prelucrării prin procedeul Pad-Roll.

În concluzie, sînt necesare următoarele condiții:

- un produs protector al fibrei și un produs de udare, ambii rezistenți la electroliți și în cantități suficiente;
- o bună izolare prin folii;
- mașină de impregnare cu dispozitiv de înfășurare
- mașină de spălat cu mare eficacitate.

Din experimentarea acestei metode au reieșit următoarele avantaje:

- realizarea aceluiași efect ca al unui agregat

complet, însă fără cameră de reacție, folosind mai multe trepte, în cadrul întreprinderilor care nu dispun de spații suficiente.

- aplicarea unui procedeu combinat (depozitarea la cald jiger-apă oxigenată) în întreprinderi care nu dispun de mașini specifice pentru tratarea preliminară

- folosirea procedurii de tratare preliminară la agregatele de prelucrare în foaie, la care antrenarea continuă și îndelungată a țesăturii provoacă cute transversale de stoarcere.

În baza datelor teoretice și practice se poate stabili posibilitatea scurtării duratei de tratare în condiții obișnuite, cu abur la cca. 100°C .

- Procedee cu durata de tratare medie: Agregatele pentru cicluri cu durata medie, conform diagramei 2.28., lucrează la 100°C , cu durată de 8-30 min; deci pentru obținerea efectului dorit, este necesară mărirea concentrației produselor chimice, (6-9% NaOH).

Efectul obținut este sigur și reproductibil dacă se menține corelația stabilită între durată și concentrație. Așa cum s-a menționat, inconveniente pot surveni prin producerea cutelor. Formarea acestora poate fi prevenită prin tratarea preliminară în camera de depozitare la cald, sau prin montarea unei pipe colector de soluție.

- Procedee rapide (Procedeu cu „soc alcalin”)

Dacă se urmărește reducerea duratei de tratare în condițiile aburului la 100°C este necesară mărirea concentrației de NaOH peste 9-10%, completând cu adaosul de produse auxiliare corespunzătoare.

Fig. 2.29. reprezintă schematic procedeele de tratare alcalină în funcție de concentrație, temperatură și durată.

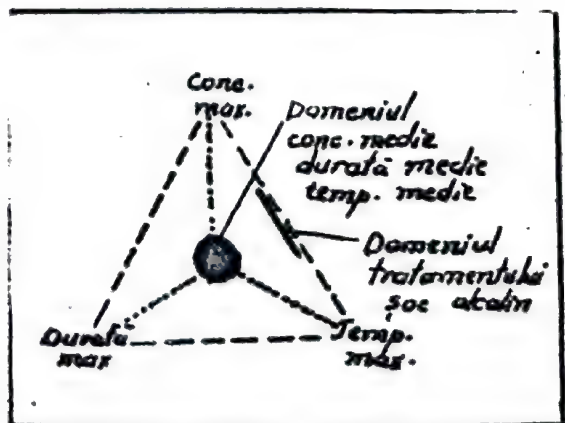


Fig. 2.29. - Plasarea tratamentelor de curățire alcalină, în funcție de factorii determinanți.

Virfurile triunghiului reprezintă valorile maxime ale factorilor menționați. Trecind de la virfuri spre mijlocul triunghiului, se obțin valorile medii; spre deplasarea spre dreapta se remarcă diminuarea factorului durată, până la câteva minute, domeniu în carea se efectuează tratamentul cu șoc alcalin.

Procedeul se aplică pe utilajele existente, respectiv o cadă cu role și o mașină de spălat în lățime. La cada cu role, materialul este adus în stare uscată, pentru a putea absorbi substanțele chimice în concentrația stabilită. De aceea durata de depozitare nu va fi sub 8 secunde, iar temperatura de tratare în cadă, sub 50°C . Absorbția flotei trebuie să fie de minimum 90-100%, iar concentrația hidroxidului de sodiu de 9-10%.

Durata de vaporizare va fi:

- 30-70 secunde, pentru țesăturile din bumbac/poliester, ugoare;
- 70-90 secunde, pentru țesăturile din bumbac, descleiate;
- 90 secunde în cazul țesăturilor grele din bumbac;
- 2,5-3 minute, la țesăturile grele, nedescleiate.

La spălare este indicat ca cel puțin primele patru compartimente să aibă temperatura apropiată de punctul de fierbere. Celelalte compartimente vor fi încălzite la $60-70^{\circ}\text{C}$.

În ceea ce privește rezultatele obținute, acestea pot fi concretizate astfel:

- conținut de cenură scăzut, până la $1/5 - 1/6$ din valoarea înregistrată la materialul crud;
- hidrofilia, respectiv durata de difuziune este de 1,5-3 s/cm, în cazul când materialul n-a fost înclăiat. Dacă materialul conține amidon, atunci hidrofilia nu este suficientă, fiind necesară și o albire cu apă oxigenată;
- grad de polimerizare corespunzător;
- degradare avansată a cojilor lignificate.

Procedeul de tratare prin șoc alcalin se aplică atunci când este necesară extinderea capacității utilajelor de tratare în lățime: se folosește în cazurile în care albirea într-o singură treaptă trebuie completată printr-o curățire ulterioară, în scopul realizării unei capacități mărite de absorbție.

2.4. - Albirea materialelor celulozice

2.4.1. - Albirea cu hipocloriți

Una din cele mai vechi tehnologii de finisare a produselor textile, albirea cu hipocloriți, prezintă meritul deosebit de a fi și până în prezent, procedeul cel mai ieftin.

2.4.1.1. - Mecanismul de albire cu hipoclorit de sodiu

Pentru caracterizarea soluțiilor de hipocloriți folosiți în procesele de albire, se folosește determinarea clorului activ, exprimat în g/l, înțelegându-se prin acesta, clorul oxidant, în sensul capacității de a accepta electroni:



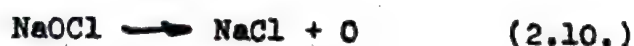
reprezentând deci, cantitativ, o putere de oxidare echivalentă cu a clorului molecular (Cl_2), sau cu a unui atom de oxigen, conform:



Cunoașterea mecanismelor de reacție are o deosebită importanță pentru practica albirii, numai pe această bază putându-se conduce eficient procesele tehnologice. Totuși, în acest domeniu al albirii cu hipocloriți, atât de larg răspândit, interpretarea mecanismelor de reacție, pare să nu fie definitiv stabilită.

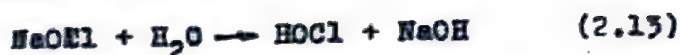
Hipocloritul este un oxidant foarte energetic, cu potențialul redox între 1400 și 1500 mV, respectiv valorile rH-ului între 48 și 53.

Efectul de albire al hipocloritului de sodiu este explicat, prin una din reacțiile următoare, în urma cărora se eliberează oxigenul:



Agentul de albire propriu-zis, în albirea cu hipoclorit de sodiu, este însă acidul hipocloros, un acid slab, cu $K = 10^{-8}$, care se descompune cu degajare de oxigen, conform reacției 2.12. Acidul-hipocloros în baia de albire se formează prin hidroliza

hipocloritului de sodiu:



la pH 11-11,5.

Prin adăos de acid, cantitatea de acid hipocleros crește, conform ecuației:



la pH 5-5,5.

La valori de pH mai mici, are loc reacția:



În afară de reacțiile menționate, mai are loc și una de disproportionare în acid clorhidric și acid cloric, respectiv clorură și clorat:



la concentrații mai mari de acid hipocleros și la temperaturi mai mari.

Din cele afirmate, reiese faptul că compoziția băilor de albire cu hipoclorit de sodiu se transformă, în funcție de valorile pH-ului, conform diagramelor din figura 2.30

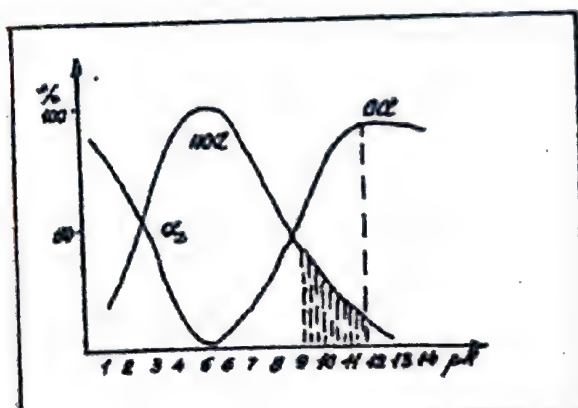


Fig. 2.30 - Influența pH - ului asupra compoziției băilor de albire cu hipoclorit de sodiu.

Alura curbelor stabilite sînt în concordanță cu diagrama descompunerii hipocloritului în funcție de pH, dată de Clibbens și Ridge (figura 2.51).

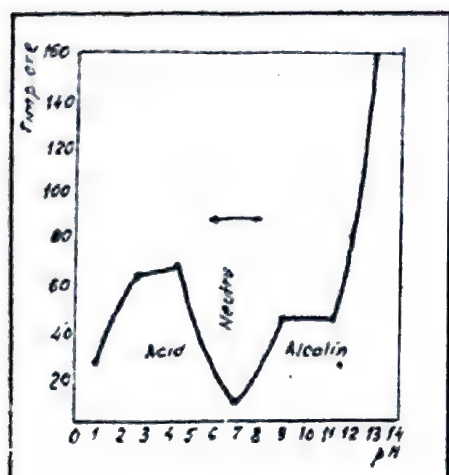


Fig. 2.31 - Timpul de descompunere a soluției de NaOCl, în funcție de pH.

Conform fig.2.30, concentrația maximă de acid hipocloros se găsește în aceeași zonă de pH, în apropierea punctului neutru, în care după Clibbens și Ridge viteza de descompunere a soluției de albire este maximă. De altfel, deoarece acidul hipocloros este agentul de albire, pe ordonata diagramelor lui Clibbens și Ridge se poate înscrie în locul concentrației de clor activ, gradul de degradare sau rezistența materialului. Concentrația mare de acid hipocloros este totdeauna echivalent cu intensitate mare de albire, degradare mare a fibrei și rezistență la rupere mică.

Degradarea maximă a fibrei în zona neutră nu poate fi explicată pe altă cale de cât prin considerarea concentrației mari de acid hipocloros în această zonă. Paralel cu albirea, respectiv cu oxidarea însoțitorilor bumbacului, se produce și oxidarea celulozei, care crește în amploare cu creșterea concentrației de acid hipocloros.

Alte interpretări ale acțiunii hipocloritului, consideră o reacție în lanț de radicali liberi, implicând radicalul liber OH., reactantul principal fiind HOCl.ClO, probabil în forma de hidroperoxid Cl_2OOH , un hidroperoxid al anhidridei acidului hipocloros Cl_2O .

Oxidarea celulozei de către hipoclorit este considerată ca nespecifică, fiind atacate preferențial grupele alcoolice. Oxidarea se produce la C_2 , C_3 sau C_6 , cum și la legătura glucozidică 1-4. În timp ce oxidanții specifici pot pătrunde în general în toate fazele fibrei, producând astfel o modificare a

roentgenogramei, oxidanții nespecifici nu pătrund în zonele cristaline și roentgenograma nu se modifică.

La toate pH-urile, cca. 40% din oxidant este consumat de grupele funcționale ale celulozei (restul oxidează produsele secundare de reacție). Cu creșterea pH-ului crește numărul de grupe carboxilice și scade cel al grupelor aldehydice și cetonice. Explicația degradării maxime în zona de pH neutră (6-8), nu trebuie căutată în reacții particulare de degradare, viteza mărită de reacție fiind factorul esențial.

Si alte cercetări asupra degradării celulozei în soluții alcaline de hipoclorit, folosind analiza cromatografică a hidrolizatelor în acid sulfuric, au arătat formarea grupelor carboxilice la C_1 , o rupere a inelului glucopiranozic la C_2-C_3 cu formarea de grupe carboxilice și o oxidare dealungul catenei la C_6 .

Degradarea fibrei celulozice în soluție de hipoclorit nu se datorește numai potențialului redox foarte mare al acestuia, ci și energiei de activare mici. Datorită miciei energiei de activare, temperatura joasă este indispensabilă. Ridicarea temperaturii înseamnă hidroliză mărită, concentrație mai mare de acid hipocloros, viteză de descompunere maximă și în consecință, degradare maximă. Folosirea de temperaturi mai ridicate, până la 60°C după unele propuneri, este condiționată de reducerea concentrației de acid hipocloros, prin adăos de hidroxid de sodiu.

Degradările suferite de celuloză la diferite pH-uri, sînt redate în diagramele din figurile 2.32, 2.33, 2.34, în care se evidențiază și influența pH-ului asupra caracterului oxice-lulozelor formate.

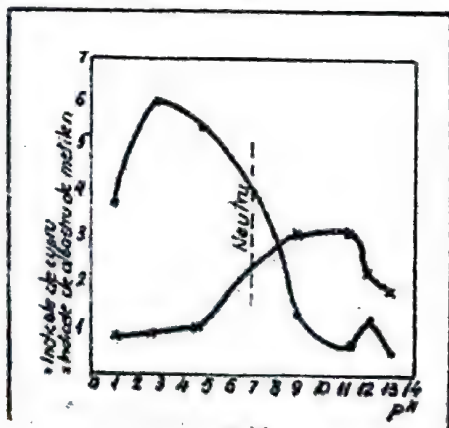


Fig. 2.32. - Influența pH-ului asupra indicilor celulozei.

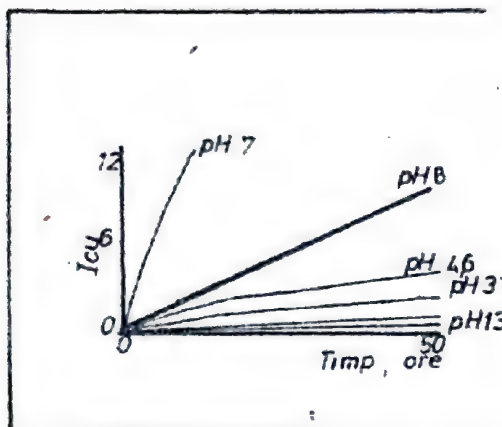


Fig. 2.33

Oxichelulozele reducătoare
(cu indici de cupru mari), se
formează în mediu acid
(pH 4,6-8)

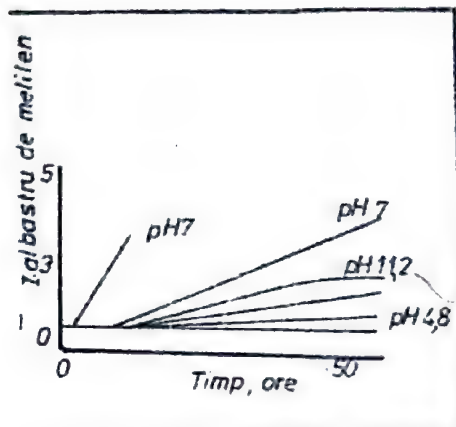


Fig. 2.34

Oxichelulozele acide,
(cu indici de metilen mari),
se formează în mediu alcalin
(pH 7-11).

Dacă se cercetează și acțiunea soluțiilor de hipoclorit la diverse pH-uri asupra gradului de alb al materialului și a altor indici ai materialului, rezultă valori minime ale acestora, tot în zona de pH neutru. Redăm astfel diagramele stabilite de Elod și Ruenack (fig. 2.35 și 2.36).

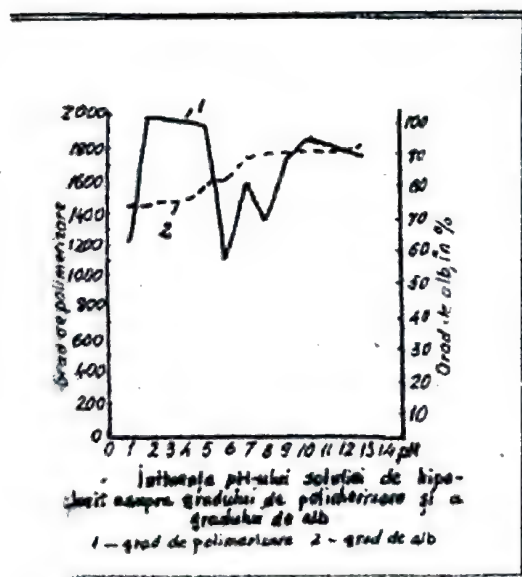


Fig. 2.35

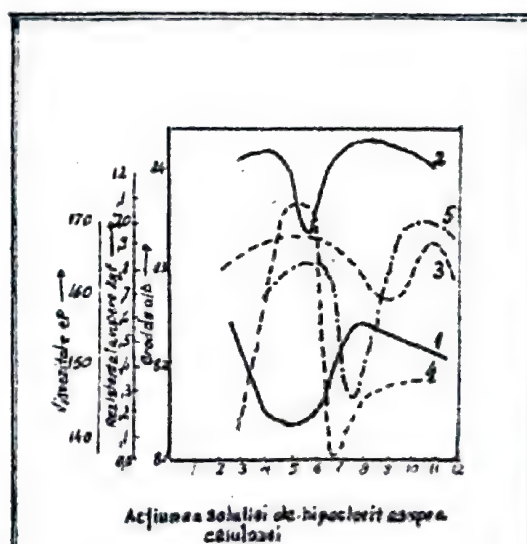


Fig. 2.36

2.4.1.2. - Factorii determinanți în albirea cu hipocloriți

- Influența pH-ului: Așigurarea unei viteze convenabile a procesului de albire, corelată cu degradarea minimă a super-tului celulozic, este posibilă numai prin controlul riguros al pH-ului.

Dacă se analizează diagramele 2.35 și 2.36, se constată că zonele de pH avantajoase din punctul de vedere al gradului de alb și al rezistenței materialului, sînt cele acide, pH 3-4,6 și alcaline, pH 8,5-10.

Pentru soluțiile acide, cu pH sub 5, trebuie menționat faptul că în aceste condiții se eliberează și clor elementar, nociv sănătății și corosiv pentru utilaj.

Pe de altă parte, o scădere a pH-ului sub 3, determină o înlocuire a procesului principal de oxidare cu unul de clorurare, scăzînd intensitatea albirii.

Din aceste considerente, se practică albirea în zona alcalină, pH 9 - 10, chiar dacă viteza de albire este mai mică.

În albirea practică în mediu alcalin, trebuie considerat și următorul aspect: Concentrația de acid hipocloros rezultat din reacția de hidroliză a hipocloritului, nu este mare. În consecință și oxigenul rezultat din reacția de descompunere a acidului hipocloros este relativ puțin, fiind consumat exclusiv pentru oxidarea pigmentilor. Aceasta favorizează în schimb, formarea unor noi cantități de oxigen și acid clorhidric, ceea ce duce la scăderea pH-ului. Există pericolul scăderii pH-ului pînă la valorile 6 - 8, cu repercursiunile respective asupra integrității fibrei și a efectului de albire.

Scăderea pH-ului este favorizată și de acțiunea bioxidului de carbon din aer.

Din aceste motive este necesară tamponarea soluțiilor de hipoclorit, fie cu carbonat de sodiu (5 - 10 g/l), care menține pH-ul între 10 - 11, fie cu borat de sodiu (3 g/l),

menține pH-ul între 9 - 10.

Se indică și folosirea silicatlui de sodiu, cu rezultate foarte bune în ceea ce privește tamponarea soluției, degradarea minimă a fibrei, intensitatea și stabilitatea albului obținut.

- Influența temperaturii: Datorită potențialului redox ridicat și energiei de activare mici, la albirea cu hipo-

clorit se impune o temperatură de lucru joasă. Mărirea temperaturii favorizează hidroliza hipocloritului și deci, creșterea concentrației de acid hipocloros, descompunerea acestuia cu viteză mai mare, facilitând astfel degradarea celulozei, conform fig.2.37.

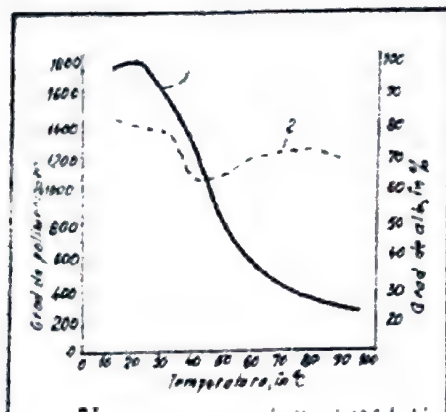


Fig. 2.37. - Influența temperaturii soluției de hipoclorit asupra gradului de alb și gradului mediu de polimerizare.

Se remarcă că la temperaturi mai mari de 25°C, gradul de polimerizare scade foarte repede. În plus, nici gradul de alb nu este favorizat de creșterea temperaturii, probabil datorită formării de clorat, inactiv în albire.

- Influența concentrației: Concentrația uzuală de hipoclorit folosită în procedeele clasice se situează la valori cuprinse între 0,5 - 4 g Cl/l. Mărirea concentrației peste aceste valori acționează în favoarea creșterii cantității de acid hipocloros obținut prin hidroliză. Apare deci pericolul deplasării pH-ului spre zona neutră (datorită cantității mărite de acid clorhidric apărute din descompunerea acidului hipocloros) și a degradării materialului celulozic.

Concentrația de hipoclorit folosit, trebuie corelată cu durata de tratare, care pentru procedeele clasice, trebuie limitată la două ore.

Totuși, s-a dovedit că se pot folosi și concentrații mult mai mari, dacă procedeul este controlat prin timp.

Între concentrația de clor activ și timpul de albire pe de o parte și gradul mediu de polimerizare și gradul de alb pe de altă parte, se pot stabili anumite corelații. Dacă se includ gradul de alb și gradul mediu de polimerizare într-un parametru „alb normal” notat cu N, sînt valabile relațiile:

$$T = N/K;$$

$$K = N/T;$$

$$N = T.K$$

în care T este timpul și K concentrația în clor activ. Dacă se stabilește parametrul N (printr-o serie de încercări pentru fiecare articol în parte, pe baza unei concentrații mijlocii de clor activ, de exemplu 10 g/l), se poate stabili timpul corespunzător unei concentrații dorite.

Intr-un procedeu de fulardare - depozitare s-a găsit pentru N valoarea 150 pentru concentrația de 10 g/l. Timpul corespunzător este deci 15 minute, care în general nu trebuie depășit. În acest caz, la un grad de alb de 93,5% gradul mediu de polimerizare a fost de 2150. Pentru concentrația de 50 g/l rezultă un timp, conform relațiilor de mai sus, de 3 minute, iar materialul obținut în aceste condiții a arătat un grad mediu de polimerizare de 2060 și un grad de alb de 93%, deci practic aceleași valori ca la albirea cu 10 g/l timp de 15 minute.

Albirea cu concentrații mari de hipoclorit poate fi realizată și în durate mici dacă se folosesc activatori ai hipocloritului baze heterociclice. Un produs patentat de acest gen este Ateblanc NH. O indicație orientativă arată că la folosirea de Ateblanc NH, timpul de albire poate fi redus cu un procent egal cu concentrația de clor activ. Astfel, dacă la 10 G/l clor activ corespunde un timp de 15 minute, în prezență de Ateblanc sînt suficiente numai 13,5 minute. Pentru 50 g/l clor activ, timpul este redus de la 3 minute la 1,5 minute, în prezența activatorului.

Procedeu descris, cu folosirea de concentrații mari de hipoclorit, elimină unul din principalele defecte ale procedeelor de depozitare și anume inegalitatea cap-coadă. Se întrevăd posibilități interesante pentru folosirea procedului menționat ca primă treaptă în fluxurile hipoclorit - clorit sau hipoclorit - apă oxigenată.

Catalizatori. Prezența unor metale sau oxizi metalici mărește viteza de descompunere a soluției de hipoclorit, și dacă acest lucru se întâmplă în prezența materialului fibros, crește viteza de albire dar în același timp celuloza poate fi puternic degradată. Astfel de catalizatori sînt: cobaltul, nichelul, cupru și fierul. În aparatura albirii se evită aceste metale. Particulele de fier sau cupru, sau de oxizii respectivi, depuse pe materialul fibros, pot provoca pe porțiunea respectivă degradări

intense, pînă la găurire.

Activatori. O serie de substanțe ca: apa oxigenată, amoniacul, hidrazina, hidroxilamina, ureea, semicarbazide, acționează ca activatori ai albirii. Compugii azotați cu proprietăți activatoare formează cloramine, care la rîndul lor acționează ca substanțe oxidante.

2.4.1.3. - Tratamente finale albirii cu hipoclorit

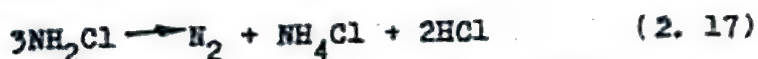
După terminarea tratamentului de albire cu hipoclorit urmează o spălare riguroasă, care trebuie să îndepărteze excesul de hipoclorit și produsele de oxidare. Totuși, oricît de energică ar fi această spălare, ea nu îndepărtează complet hipocloritul. Trebuie considerat și faptul că la tratarea materialului cu o soluție de hipoclorit, în primele secunde are loc o adsorbție de hipoclorit, care nu acționează ca decolorant. Hipocloritul adsorbit de fibră nu este deci descompus în timpul albirii și nici prin spălare nu se înlătură complet.

Pentru îndepărtarea resturilor de hipoclorit, materialul spălat trebuie tratat cu o soluție de acid sulfuric sau acid clorhidric (6-8 g/l), care descompune hipocloritul după schema cunoscută.

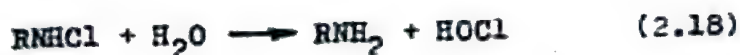
În tratamentul acid sînt îndepărtate și unele pete provenite din căderea pe material - în timpul circulației acestuia - a unor picături de vapori condensați și care pot conține și particule metalice.

Îndepărtarea hipocloritului poate fi realizată și cu apă oxigenată.

Problema declorării nu este însă epuizată prin descompunerea resturilor de hipoclorit de pe țesătură. În tratamentul cu hipoclorit, proteinele bumbacului nefîndepărtate complet prin tratamentul alcalin, sînt transformate în acizi cloraminici. Acidularea nu îndepărtează cloraminele, ci le precipită. Ele rămîn pe materialul fibros și la uscarea industrială sau călcarea materialelor în uzul casnic, se descompun cu degajare de acid clorhidric:



Este mai probabilă însă formarea de acid hipocloros prin hidroliză:



iar acidul hipocloros prin descompunere, formează acidul clorhidric; pericolul este deci dublu pentru celuloză: acțiunea oxidantă a hipocloritului și aceea hidrolitică a acidului clorhidric.

Cloraminele pot fi îndepărtate prin tratarea cu reducători ca: bisulfitul de sodiu, hidrosulfitul de sodiu, sulfiți și tiosulfat.

2.4.2. - Albirea cu apă oxigenată

Folosirea apei oxigenate în albirea țesăturilor tip bumbac prezintă o serie de avantaje și anume:

- permite procese rapide și în consecință, economii;
- permite dese ori eliminarea fierberii alcaline și realizarea tehnologiilor în flux continuu;
- creează mai puține probleme în legătură cu utilajele folosite, prezentînd avantajul că poate fi aplicată pe orice sistem de magină ;
- în ceea ce privește produsul final, albul este mai stabil, gradul de alb mai mare, hidrofilie mai bună, menținerea unui tușu mai moale și mai pufoș deosebit de apreciat la unele țesături și tricoturi.

Deși apa oxigenată este mai scumpă de cît hipocloritul de sodiu, costul total al albirii care include costul celorlalți agenți chimici și al minii de lucru, nu depășește pe cel al albirii tradiționale cu hipocloriți.

Rezultă și economii importante de abur și apă, aspecte deosebit de interesante.

2.4.2.1 - Mecanismul albirii cu apă oxigenată

Pînă la o anumită limită, autodescompunerea apei oxigenate este necesară pentru realizarea efectelor de albire, dar aceasta atrage după sine următoarele efecte negative:

- efect de albire insuficient sau întîrziat;
- cheltuieli datorate concentrației de apă oxigenată în exces;
- degradări ale materialului textil prin exces de concentrație;
- degradări datorate unor reacții secundare, cauzate de excesul de concentrație;

- cheltuieli de transport ridicate, datorită consumurilor în exces.

Din cele arătate, rezultă importanța stabilirii unei limite raționale a autodescompunerii apei oxigenate și a unui criteriu practic pentru diminuarea valorică a acestei limite.

Apa oxigenată, ca agent de albire, suferă două tipuri de descompuneri:

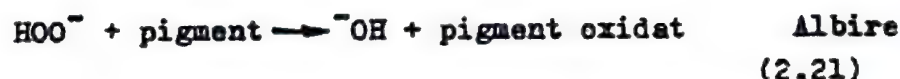
- Descompunerea heterolitică Fiind supusă unui echilibru de disociere, apa oxigenată în soluție apoasă se scindează în ioni HOO^- și H^+ , conform reacției 2.19., comportându-se ca un acid slab:



Dacă se adaugă alcali, se mărește concentrația ionilor de HOO^- :



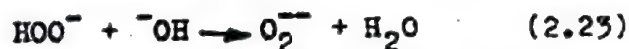
iar:



Dacă anionul HOO^- nu are la dispoziție o moleculă organică pentru a intra în reacție, el se poate descompune cu formarea de oxigen; în cazul acesta se ajunge din nou la descompunerea alalină, deoarece ionii ^-OH inițiali s-au regenerat:

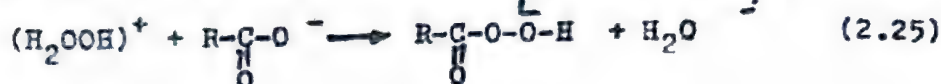


Un surplus de alcalii poate duce la scindarea celui de al doilea atom de hidrogen:

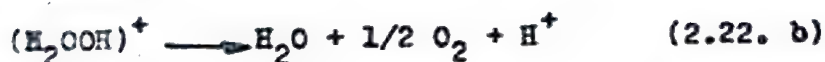


În procesul de albire în soluții diluate, slab alcaline, este necesar să se realizeze o concentrație mai mică a ionilor O_2^{--} , astfel ca să predominie ionii ^-OOH

Adăosul de acid creiază deasemeni, posibilitatea unor descompuneri heterociclice a apei oxigenate. Aceasta se explică și prin acțiunea stabilizatoare a acizilor în cantități reduse. Adăosul acid poate determina, de asemenea, transferul unui proton. Cationul H_3O_2^+ format are tendința de a elibera un anion ^-OH , în prezența unei substanțe organice.



Dacă se adaugă molecule care ar putea servi drept acceptori de ioni OH^- , se obțin compuşii mai mult sau mai puțin stabili, sau compuşii intermediari (cum sînt peracizii), indicați pentru albirea în mediu acid. Fără acești transportori de oxigen, poate interveni din nou descompunerea în oxigen și protoni, în care caz se obține autodescompunerea catalitică acidă a apei oxigenate.



- Descompunerea homolitică: În afară de descompunerea heterociclică, foarte sensibilă la variațiile de pH, există descompunerea homolitică, avînd ca rezultat scindarea în două grupe egale, cu formarea de radicali:



Pentru a scinda apa oxigenată în radicali, este necesară depășirea unei energii de activare de 48 Kcal/mol. Aceasta înseamnă că descompunerea apei oxigenate numai cu ajutorul energiei calorice, are loc peste 420°C , suprimîndu-se influențele altor factori. În practică, acest lucru nu este posibil. Folosind catalizatori, energia de activare se reduce foarte mult astfel încît, în anumite concentrații și condiții, poate avea loc o descompunere violentă, chiar la temperatura ordinară.

Cunoașterea acestor reacții, permite stabilirea condițiilor, care în cadrul operațiilor de finisare, limitează reacțiile secundare și creiază posibilitatea desfășurării în continuare a reacției principale.

Cinetica reacției de autodescompunere. Pentru procesele de finisare, elementul determinant este concentrația formei activate a apei oxigenate, din reacția 2.19.

În condițiile reale ale proceselor de finisare, în majoritatea cazurilor, concentrația în soluția de lucru a apei oxigenate este proporțională cu concentrația formei activate.

Examinată prin prisma operațiilor de finisare textilă,

reacția principală de oxidare a formei activate, se caracterizează prin următorii parametrii:

- gradul de stabilizare, funcție de timp, a echilibrului de oxidare;

- nivelul oxidării în echilibrul chimic;
- efectul oxidării după o durată de timp dată.

În prezent nu este clarificată din punct de vedere cinetic problema gradului de stabilizare funcție de timp a efectului principal de oxidare. Se poate formula, ca o indicație, că viteza de reacție este funcție de concentrația în soluție a apei oxigenate.

Există impresia că nivelul de albire este atins funcție de concentrația apei oxigenate în echilibrul de oxidare.

2.4.2.2. - Influența factorilor în autodescompunerea apei oxigenate

În reacția de descompunere a apei oxigenate, o importanță deosebită o prezintă următorii factori: temperatura, pH-ul, durata de tratare, duritatea apei, natură și concentrația stabilizatorilor, natura și concentrația activatorilor și catalizatorilor.

- La analiza descompunerii funcție de timp, a rezultat o reacție de ordinul 1, cu o anumită variație a constantelor de viteză, cu toate că teoretic ar fi trebuit ca această reacție bimoleculară, să se încadreze într-o reacție de ordinul al doilea. După Peters, descompunerea funcție de timp este exprimată sub formă logaritmică:

$$\log (\text{părți nedescompuse}) = \frac{KT}{2,303} \quad (2.27)$$

După D'Ans și Mattner, descompunerea apei oxigenate este redată printr-o ecuație diferențială:

$$\frac{dCH_2O_2}{dt} = K \frac{f^2}{f_0^2} \cdot CH_2O_2, \quad (2.28)$$

în care, f reprezintă concentrația în cupru oxidată de apă oxigenată de 1,6 - 0,1 mg/l, iar f_0 este o concentrație în Cu arbitrar aleasă.

Cea mai comodă exprimare a cineticii descompunerii apei oxigenate este următoarea:

Se notează gradul de autodescompunere a apei oxigenate cu f_E . Pentru o soluție care nu prezintă descompunere $f_E = 0$, iar pentru o descompunere totală, $f_E = 1$. Astfel, factorul timp, de ordinul I, se încadrează pentru calculul numeric, în relația următoare:

$$f_E = 1 - e^{-Kt} \quad (2.29)$$

în care K este constanta de viteză a reacției de ordinul I, exprimată în s^{-1} , iar t durată de tratare.

Grafic, descompunerea apei oxigenate în funcție de timp este ilustrată în fig. 2.38.

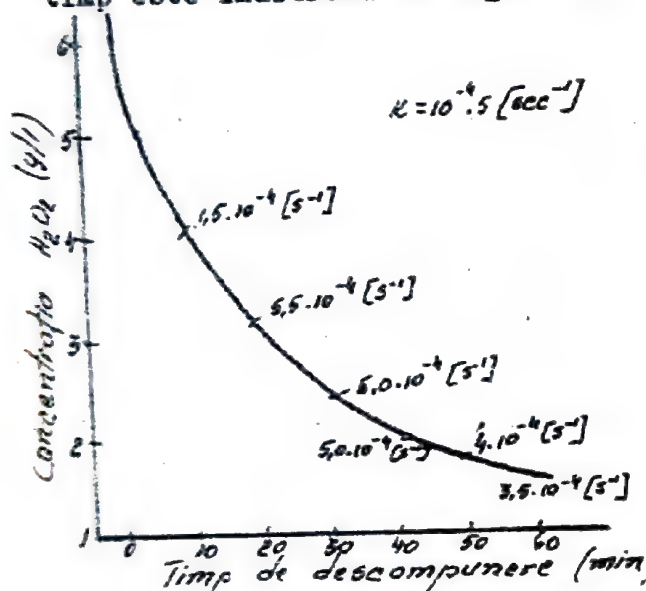


Fig. 2.38 - Descompunerea apei oxigenate, în funcție de timp.

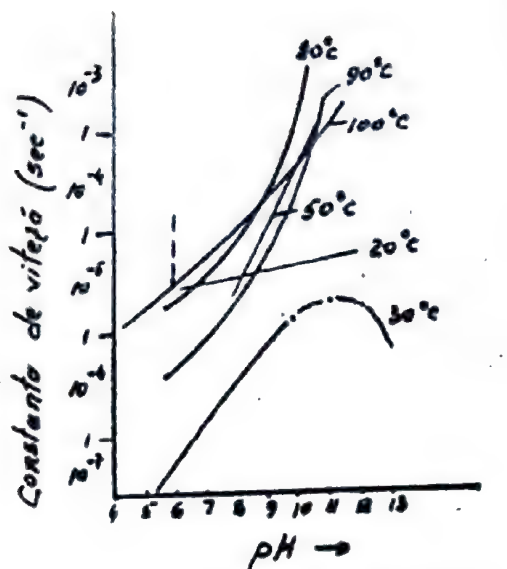
Pentru simplificare, în toate exprimările se folosește numai constanta de viteză K (în s^{-1}), drept indice caracteristic pentru autodescompunere, respectiv, pentru stabilitatea apei oxigenate. Cu cât K este mai mare, cu atât mai intensă este autodescompunerea și mai mică stabilitatea.

-Autodescompunerea apei oxigenate este influențată sensibil de pH și de temperatură

Influența acestor factori este redată în fig. 2.39.

Reiese clar creșterea autodescompunerii, deci reducerea stabilității, în raport direct cu creșterea pH-ului. Nu există un punct critic, cu excepția pH-ului 11, la temperatura de 30°C . În mediu alcalin, autodescompunerea se intensifică, odată cu creșterea temperaturii.

Fig. 2.39 - Autodescompunerea apei oxigenate în funcție de pH, la diferite temperaturi.



În practica industrială se lucrează la pH-uri cuprinse între 8,5 - 11. Alcalinitatea prea mare (pH mai mare ca 12) mărește considerabil viteza de autodescompunere a apei oxigenate și prin degajări locale, determină degradarea celulozei.

În condițiile unei alcalinități corespunzătoare și în prezența unui stabilizator, temperatura de 90 - 95°C nu este nocivă celulozei și favorizează procesul de albire.

- Influența catalizatorilor. La albirea cu apă oxigenată, prezența metalelor grele poate cauza degradarea materialului textil, prin cataliza autodescompunerii apei oxigenate. Această acțiune nedorită poate fi exercitată fie de particule metalice sau oxizi, fie de către ioni de metale în soluție. Astfel, prezența în soluția de albire a 1 mg/l ioni de fier, mărește de 10 ori viteza de autodescompunere, iar 10 mg/l ioni de fier, o mărește de 100 ori.

O puternică acțiune catalitică o prezintă și oxidul feric și bioxidul de mangan.

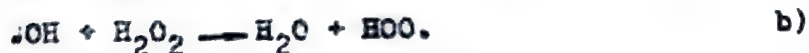
Deosebit de puternică este acțiunea amestecurilor de catalizatori. Un amestec de hidroxizi de cupru, magneziu și fier, descompune de 100 ori mai repede apa oxigenată, decât hidroxidul de fier singur. Același fenomen se constată și la amestecul de crom și cupru; în schimb, la amestecul de crom și fier,

în soluții concentrate de apă oxigenată, se constată o diminuare a acțiunii catalitice.

De asemenea, hidroxidul de fier coloidal acționează diferit de cel proaspăt precipitat. Primul produs are o capacitate maximă de cataliză la pH 3-4, care scade la valori de pH mai mari, în timp ce la al doilea produs, acțiunea catalitică crește în raport direct cu alcalinitatea.

Mecanismul de acțiune al catalizatorilor poate fi explicat prin formarea lanțurilor de radicali liberi, conform teoriei Haber - Weiss. Lanțurile formate conțin și radicali $\text{HOO}\cdot$, care în final duc la formarea oxigenului.

În cazul metalelor, mecanismul poate fi schematizat:



Mecanismul catalizei prin compugi ai oxidului de fier, după Krauss este legat de o grupă FeOH , care reacționează cu formarea unui peroxid:



Formarea peroxizilor are loc în prezența oxizilor metalici, ca cei de vanadiu, osmiu, crom și wolfram.

În practică, albirii trebuie evitată riguros prezența catalizatorilor și în unele cazuri este recomandată îndepărtarea lor de pe țesături, printr-un tratament preliminar acid. Din același motiv trebuie evitate și apele feruginoase.

În seria acțiunilor catalitice, trebuie menționată și acțiunea de descompunere a apei oxigenate sub influența microorganismelor, a catalazelor care iau naștere în timpul depozitării țesăturilor în stare udă.

- Influența stabilizatorilor. Stabilizatorii sînt substanțe cu acțiune de inhibare a descompunerii apei oxigenate, alături de cea de reducere sau anulare a acțiunii catalizatorilor.

Se pot considera ca reprezentative, apa dură (18°Ce) și unele substanțe organice și anorganice.

În figura 2.40 este ilustrată influența apei dure, în reglarea autodescompunerii apei oxigenate.

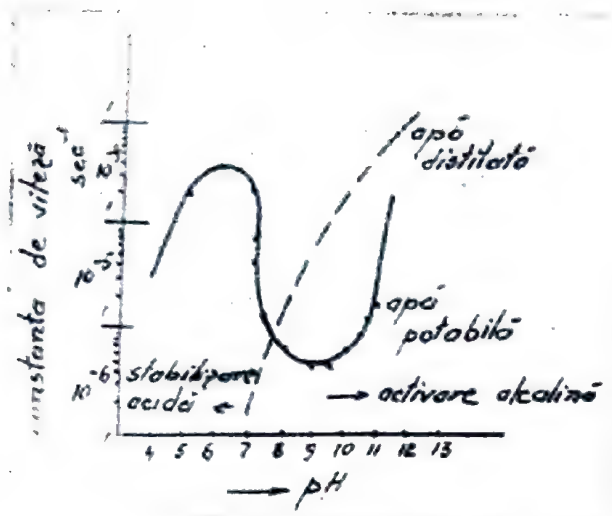


Fig.2.40 - Viteza de descompunere a apei oxigenate în apă dură, la 90°C, în funcție de pH.

În mediu alcalin, la pH-uri cuprinse între 9 - 11, stabilitatea soluțiilor de apă oxigenată în apă dură este mai mare de cât în apă distilată; între pH 7 - 8 nu se constată diferențe, în timp ce la pH-uri mai mici ca 6, substanțele din apă dură acționează drept catalizatori ai autodescompunerii apei oxigenate.

Astfel se explică observațiile, aparent contradictorii din practică:

- apa dură se folosește la albirea cu apă oxigenată în mediu alcalin;
- apa dură nu are influență la albirea în mediu neutru; deci se folosește;
- apa dură activează albirea cu apă oxigenată în mediu acid.

- În ceea ce privește sărurile de magneziu, s-a stabilit că efectul este similar calitativ celui al apei dure, adică stabilizare în mediu alcalin și activare în mediu acid. Peste pH 10, acțiunea lor stabilizatoare este mai mică față de cea a apei dure; din această cauză, chiar amestecul de clorură de magneziu cu apă dură are acțiune stabilizatoare mai mică de cât apa dură singură. (fig. 2.41).

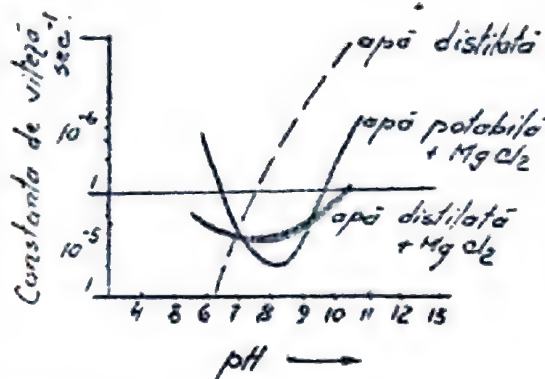


Fig. 2.41 - Viteza de descompunere a apei oxigenate, la 90°C , cu MgCl_2 , în funcție de pH.

Alte substanțe de natură anorganică sînt folosite ca stabilizatori, dat fiind capacitatea lor de absorbție și de formare a complexilor cu catalizatorii din soluție pe de o parte și de rupere a lanțurilor reacției de descompunere a apei oxigenate, legînd radicalii liberi.

Este cunoscută acțiunea de stabilizare a silicatlui de sodiu, care încetează însă în condiții extreme, cum este cazul concentrațiilor ridicate de alcali și al temperaturilor înalte. Este de remarcă că în aceste condiții, prezența silicatlui de sodiu poate accelera descompunerea apei oxigenate.

Acțiunea de stabilizare a silicatlui de sodiu crește în prezența durității apei (ionilor de magneziu), conform fig.2.42.

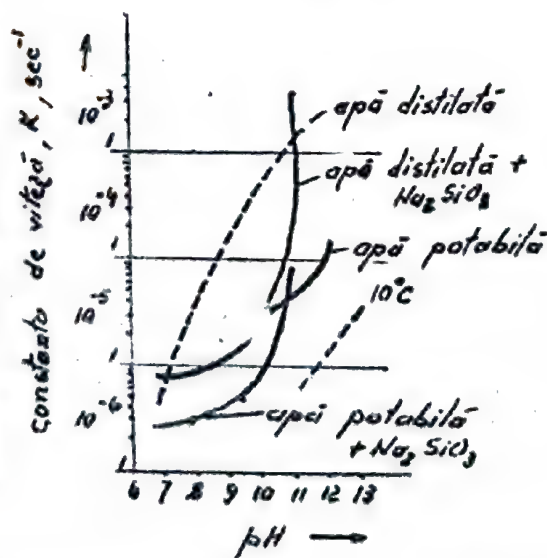


Fig. 2.42 - Viteza de descompunere a apei oxigenate, în prezența silicatlui de sodiu.

2.4.2.3 - Procedee de albire cu apă oxigenată

- Albirea cu apă oxigenată în mediu alcalin, se referă la albirea activată cu substanțe alcaline; operația se bazează pe folosirea celor mai adecvate substanțe stabilizante, care să împiedice autodescompunerea peroxidului, asigurând procesul de albire pe o durată mai lungă.

Stabilizatorul clasic, silicatul de sodiu, este considerat pentru flote puternic alcaline și foarte scurte ($M = 1:3$) ca cel mai sigur. Dozarea silicatlului de sodiu se face în funcție de cantitatea de hidroxid de sodiu, considerându-se că pentru un gram de hidroxid de sodiu solid sînt necesari 3 ml silicat de sodiu 38°Be. În unele cazuri, la țesături dense din fire răsucite, cantitatea de silicat este mărită pînă la 6 ml. pentru un gram de hidroxid solid. Este cunoscut faptul că silicatul de sodiu devine eficient numai în prezența ionilor de magneziu și în acest sens este utilă folosirea apei dure.

Unii cercetători consideră însă că silicatul este un stabilizator mai bun de cît pirofosfatul, numai la concentrații mici. La concentrații mari, alcalinitatea adusă de silicat contribuie la catalizarea descompunerii peroxidului. Se subliniază că o soluție de 1% apă oxigenată are un $pH = 8$. Cercetări mai noi subliniază excelenta însușire de stabilizator a silicatlului de magneziu.

Totuși, folosirea ca stabilizatori a silicaților prezintă o serie de inconveniente legate de depunerea lor pe pereții utilajelor, ca și pe materialul textil. Depunerea de silicat pe acesta din urmă, înrăutățește tuseul.

S-au întreprins numeroase încercări de a atenua aceste defecte ale silicaților. În acest scop există trei posibilități

- înlocuirea silicaților cu alți stabilizatori;
- adăugarea anumitor substanțe suport, care să împiedice precipitarea silicaților;
- perfecționarea unor procedee de albire cu apă oxigenată, care să nu necesite folosirea de silicați.

Evitarea depunerii de silicat poate fi realizată prin considerarea mai multor factori:

Este probabil că un factor important este metoda de alimentare cu silicat și sodă caustică în saturatorul ce conține soluția de apă oxigenată. Rezultate necorespunzătoare se

obțin în cazul când silicatul și soda caustică sînt adăugate, în concentrații mari, fiecare în parte. S-a observat ameliorări importante, totuși fără completa evitare a depunerii, dacă adăosul de Na_2SiO_3 și hidroxid în saturator, se face dintr-un rezervor ce conține ambele produse într-o concentrație de 5 - 8 ori mai mare de cît concentrația respectivă din saturator. Folosirea amestecului de silicat și hidroxid de sodiu a format obiectul unui brevet Du Pont.

Ulterior s-a mai stabilit că rezultatele sînt mai bune dacă mixtura de hidroxid de sodiu - silicat este adusă la fierbere 2 - 3 minute, cu abur direct sau indirect. Amestecul hidroxid - silicat trebuie adăugat în saturator cu minimum de diluție sau dintr-un rezervor în care concentrația este de 5 - 8 ori mai mare de cît în saturator.

Un al doilea factor care evită depunerea silicatlui este adăugarea de ulei de ricin sulfatat în concentrații de 0,15 - 0,25%. Se obțin rezultate foarte bune, cu privire la micșorarea coroziunii pipei, ca și la comportarea la vopsire a țesăturilor și tricotelurilor.

Alți factori care contribuie la micșorarea depunerii de silicat sînt complexonii aleși în mod corespunzător, în concentrație de 0,07 - 0,25%, cum și gradul de tamponare al soluției alcaline de apă oxigenată.

După alți cercetători, depunerea silicatlui de sodiu în pipele de albire, greu de îndepărtat, poate fi evitată prin folosirea metasilicatlui de sodiu. Raportul $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ trebuie să fie egal cu 1, pentru a se obține efectul optim de stabilizare. Metasilicatul se obține prin amestecarea silicatlui de sodiu și a hidroxidului de sodiu, timp de o oră la 60°C , după care, în timpul răcirii, metasilicatul cristalizează.

La albirea tricotelurilor cu apă oxigenată, problema înlocuirii silicatlui este mai acută, efectele depunerii acestuia pe material, fiind mai neplăcute, mai cu seamă sub aspectul tușului.

Se pot folosi o serie de stabilizatori organici, cu precizarea că efectul lor de stabilizare este mai bun, numai în cazul rapoartelor de flotă mari.

Stabilizatorii organici au structuri diferite ca: produse neionice de polioxi-etilare, produse de degradare ale prote-

inelor cu greutate moleculară mare, condensate ale acizilor grași cu albumine, complexoni, etc.

Produse comerciale utilizate ca stabilizatori sînt de exemplu cele de tipul CHT - Perstabilizator, Tubingal AKN, Perstabilizator 330.

Este interesant faptul că degi silicatul de sodiu nu anihilează acțiunea ionilor de cupru, cu amestecuri de silicat-Perstabilizator 330 s-a obținut rezultate bune chiar în prezența acestor ioni.

Albirea cu apă oxigenată în mediu alcalin, poate fi realizată fie într-o singură fază, fie în două faze.

- Posibilitatea albirii într-o singură fază este deosebit de importantă pentru tricoturi. Prin eliminarea tratamentului alcalin preliminar, tricoturile rămîn cu tuseu moale și suplu, deoarece cerurile bumbacului rămîn în mare măsură neîndepărtate. În acest fel, tricotul își păstrează elasticitatea corespunzătoare, obiectiv tot atît de important ca și acel al obținerii unui alb corespunzător. În acest sens se pot folosi albiri într-o singură fază, soluția de apă oxigenată (3-5%), conținînd și stabilizatori organici (1%), alături de hidroxid de sodiu (1,5%).

- Pentru albirea firelor se indică un procedeu de albire într-o singură fază, în care, pentru evitarea depunerii silicatlui de sodiu pe utilaj și material, acesta este înlocuit parțial prin fosfat trisodic. Baia mai conține și sulfat de magneziu și un agent de udare. Se obțin rezultate bune sub aspectul depănării firelor la care se înregistrează mai puține ruperi, iar tuseul final al tricotului, este mai moale.

Se subliniază că succesul albirii depinde de:

- ordinea de adăugare a agenților chimici trebuie să fie: sulfatul de magneziu, silicatul de sodiu, carbonatul de sodiu, agentul de udare, apa oxigenată; în acest fel se evită precipitări nedorite de hidroxizi;

- agentul de udare trebuie să nu spumeze;

- ridicarea temperaturii soluției trebuie făcută treptat, în nu mai puțin de 1,5 ore, timp în care se oprește încălzirea de două ori cîte zece minute, pentru a se permite reagezarea materialului, degajarea gazelor și evitarea formării canalelor.

Pentru majoritatea țesăturilor tip bumbac, albirea cu apă oxigenată ca primă operație se aplică rar, deoarece impuritățile din bumbacul crud au o acțiune de cataliză a descompunerii peroxidului, asemănătoare urmelor de metale grele. Rezultatul este o stabilitate redusă a băilor de impregnare și o autodescompunere a apei oxigenate pe material, cu degradarea celulozei.

Procedeele clasice, prevăd albirea cu apă oxigenată, după tratamente de curățire alcalină.

- Albirea cu apă oxigenată în mediu acid și neutru

La albirea cu peroxid în mediu alcalin, este necesară prezența stabilizatorilor. În soluțiile neutre până la slab acide, se realizează la început stabilizarea peroxidului, fiind necesară prezența unui activator.

Teoretic ar trebui să fie posibilă albirea cu apă oxigenată, fără folosire de silicați, cu condiția găsirii unui activator care să declanșeze albirea în mediu acid. Acest tip de activator a fost sintetizat și lansat în comerț sub denumirea de „Prestogen PS” și „Tyox”.

Că la orice proces de impregnare și la noua metodă de albire se stabilesc anumite relații între temperatură și durată. Figura 2.43 prezintă gradul de alb obținut, în funcție de durata de reacție, la diferite temperaturi:

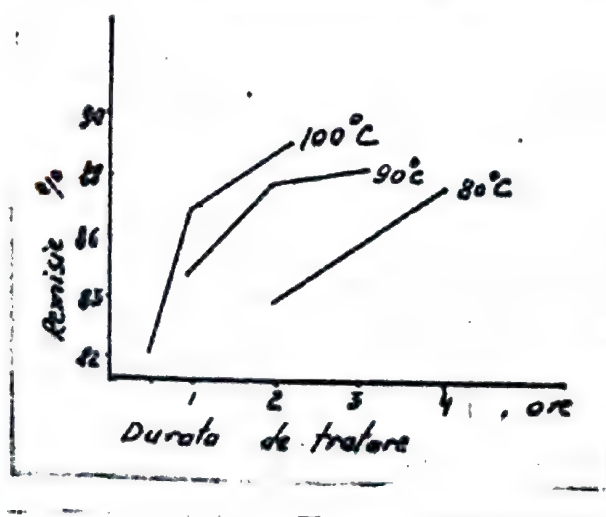


Fig. 2.43 - Efectul de albire, în funcție de temperatură și durata de tratare.

Datele se referă la o albire Pad-Roll, cu concentrația constantă a peroxidului.

Din diagramă reiese că în limitele de temperatură între 80 - 100°C se poate obține un grad de alb corespunzător, cu condiția ca durata de tratare să fie cea optimă. Hotărîtor pentru fixarea raportului temperatură/durată de reacție, pentru fiecare sistem de utilaj, este gradul de polimerizare al materialului.

Figura 2.44 indică valorile gradului de polimerizare, în funcție de durata de reacție și de temperatură.

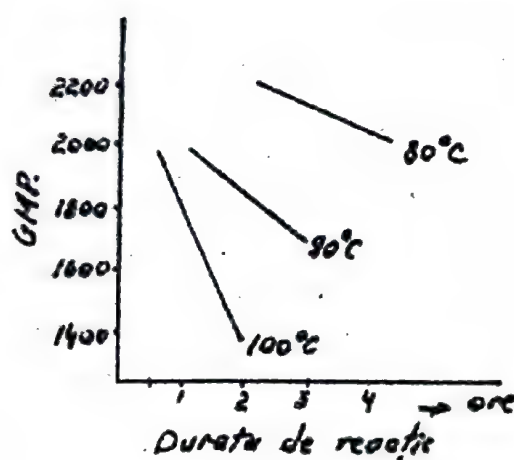


Fig. 2.44 - Degradarea materialului în albirea cu H_2O_2 în mediu acid, în funcție de durată și temperatura de tratare.

La 100°C se remarcă o scădere bruscă a gradului de polimerizare în funcție de durata de reacție. Aceasta înseamnă că la 100°C, albirea în mediu neutr-slab acid este atribuită procesului continuu de scurtă durată, timpul de reacție fiind de maxim 60 minute.

Pe măsură ce temperatura scade, curbele gradului de polimerizare au o înclinație din ce în ce mai mică, ceea ce indică că valoarea acestui indice nu mai depinde de durata de reacție. Cîrba corespunzătoare la 90°C este aproape identică cu aceea a unei albiri cu H_2O_2 în mediu alcalin, cu Na_2SiO_3 ca stabilizator. La 90°C, durata de reacție nu trebuie să depășească 3 ore.

Procedul de tratare cu H_2O_2 în mediu neutr sau slab acid, poate fi aplicat pe orice tip de utilaj existent, cu raport de flotă mic sau mare, fiind indicat îndeosebi pentru albirea materialelor care conțin fire vopsite.

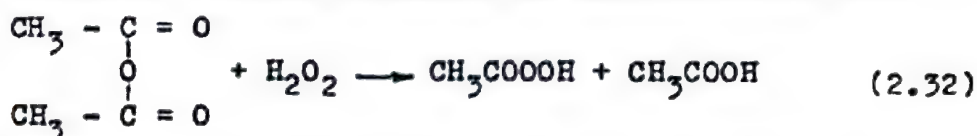
2.4.2. - Albirea cu acid peracetic

Cercetările în vederea găsirii de procedee care să menajeze cât mai mult fibra celulozică au dus la folosirea, ca agent oxidant, a acidului peracetic.

S-a dovedit, că prin albirea cu acid peracetic, în mediu slab acid, celuloza nu este degradată, gradul mediu de polimerizare nu este micșorat. Alte avantaje constau în faptul că cerurile bumbacului nu sînt îndepărtate ci transformate în compuși hidrofilii, în acest fel materialele, fapt îndeosebi important pentru tricoturi, păstrîndu-și molociunea corespunzătoare. La țesăturile cu fire vopsite cu naftoli, în culori roșii și negre, nu se înregistrează sîngerări ca în mediu alcalin. Este eliminat și inconvenientul depunerii pe material a silicatlului de sodiu folosit ca stabilizator la albirea peroxidică în mediu alcalin.

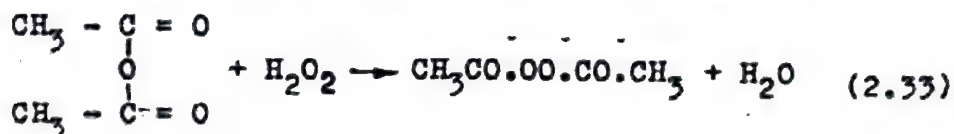
Acidul peracetic este furnizat sub formă de soluții de 40%, care sînt puțin folosite deoarece, sînt explozive.

De aceea, acidul peracetic se prepară direct în secțiile de finisare, din apa oxigenată și anhidrida acetică:



Se pot obține soluții de 3% care au avantajul că la diluare cu apa nu necesită alte adaosuri pentru a se asigura o albire corectă a fibrelor celulozice.

Reglarea pH-ului, în mod corespunzător, asigură și formarea cu precădere a acidului peracetic conform reacției de mai sus și mai puțin a diacetilperoxidului, conform reacției:



Temperatura optimă de albire este de 60°C, la o durată de 1 - 2 ore. La temperaturi mai mari se volatilizează acidul peracetic. Se poate albi și la temperatura și la temperatura obișnuită cu durata de 12 - 24 ore.

Se poate obține același grad de alb, cu o jumătate din concentrația de oxigen activ folosită la albirea alcalină cu

apă oxigenată, deoarece acidul acetic are un potențial de oxidare mult mai mare. De aceea, albirea cu acid peracetic, ținând seama de costul mare al anhidridei acetice, nu este mai scumpă de cât cea cu apă oxigenată.

Se pot obține albiri corespunzătoare pentru țesături de bumbaccare au fost în prealabil fierse în autoclavă, sau fără fierbere, în două operații de albire. Impuritățile vegetale se îndepărtează tot așa de bine ca și la albirea alcalină, tonul de alb este ușor gri față de cel gălbui rezultat din albirea alcalină. Procedul se pretează bine și la albirea materialelor din celuloză regenerată.

În ciuda avantajelor evidente, există unele dezavantaje de principiu, care nu pot fi înlăturate nici prin măsuri speciale:

- pregătirea băilor de albire este complicată și costisitoare;
- pericol de explozie, din cauza diacetilperoxidului;
- miros foarte puternic, prin evaporarea acidului peracetic;
- baia de albire este foarte sensibilă la temperatură și cataliză.

- Albirea cu alte substanțe cu structură peroxidică.

Perboratii, persulfatii, percarbonatii, sînt rare ori folosite pentru albirea bumbacului. Acțiunea lor oxidantă este folosită mai frecvent în descleiere, în oxidarea vopsirilor cu coloranți de cadă.

Acțiunea de albire se datorește descompunerii acestor substanțe pînă la apă oxigenată sau oxigen, conform reacțiilor:



Reacțiile de descompunere sînt favorizate de catalizatori ca mangan, cupru și de ridicarea temperaturii.

2.4.3. - Albirea cu cloriți

Cloritul de sodiu, sub denumirea de „Textonă” a fost folosit pentru prima dată ca agent de albire în 1939, de firma americană „Mathieson Alkali Works”. Folosirea lui prezintă astăzi un interes deosebit în finisarea textilă, datorită efectului foarte bun de albire, grad de alb și viteză de albire, cum și acțiunii oxidante selective, care permite menajarea la maximum a fibrei.

Albirea cu clorit poate fi aplicată tuturor materialelor din fibre celulozice sau amestecurilor din fibre celulozice și fibre sintetice.

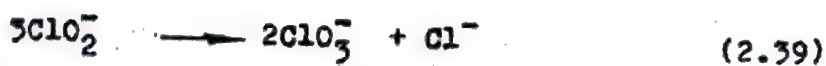
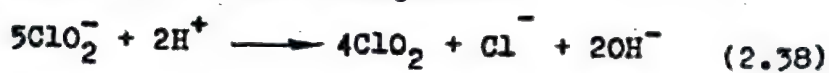
Tesăturile din bumbac albite cu clorit păstrează o suplețe mai accentuată și un tuseu mai moale de cât acelea albite prin alte procedee. Aceasta se datorește în primul rând faptului că în cazul albirii cu clorit, în condiții controlate, nu se formează oxixeluloză.

Cloritul de sodiu se prezintă în comerț, fie sub forma anhidră, NaClO_2 , deosebit de stabilă la depozitare, fie cristalizat cu trei molecule de apă, puțin higroscopică. Produsele comerciale conțin până la 80% clorit de sodiu, dau soluții stabile la pH 10. Cu scăderea pH-ului și creșterea temperaturii, soluția capătă tenta galben-verzuie, datorită formării ClO_2 , NaCl și NaClO_3 .

Soluțiile acide, sau capabile de a dezvolta mediu acid sînt utilizate în albirea textilelor.

2.4.3.1. - Mecanismul de reacție

Studiindu-se compoziția soluțiilor de clorit de sodiu în zona de pH 1,6 - 5, la temperaturi cuprinse între 40 - 80°C, în prezența și în absența bumbacului, s-au identificat produsele de descompunere, conform reacțiilor:



Contribuția fiecărei dintre aceste reacții la reacția totală de descompunere a cloritului, este ilustrată în figura 2.45.

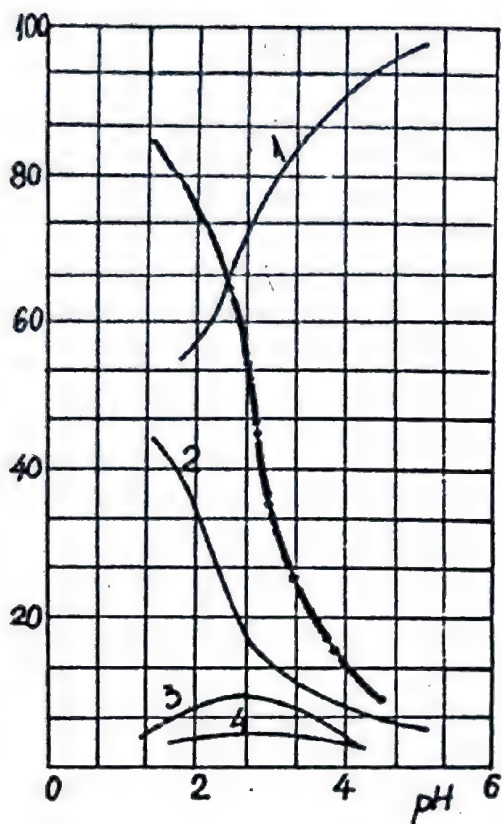


Fig. 2.45 - Reacția soluției de clorit, în funcție de pH

- (1) - reacția 2.38 în absența și în prezența bumbacului;
- (2) - reacția 2.39, în absența și în prezența bumbacului;
- (3) - reacția 2.40, în absența bumbacului;
- (4) - reacția 2.40 în prezența bumbacului.

Acțiunea de albire se poate atribui reacției 2.38, deci bioxidului de clor, deși reacția aceasta pierde din amploare, la scăderea pH - ului.

Datorită faptului că degajarea oxigenului pierde din amploare în prezența bumbacului, (ceea ce dovedește o reacție a acestuia cu suportul textil, demonstrează și participarea acestuia în acțiunea de albire.

Alți cercetători au demonstrat că ionul ClO_2^- , sau o specie activă derivată din el, este mai curînd agentul efectiv de albire.

Studiindu-se compoziția băilor de albire cu clorit de sodiu în funcție de pH, s-a găsit aceleași aluri ca și la băile de hipoclorit de sodiu, numai că diagramele sînt deplasate cu 3 unități la stînga (fig. 2.46)

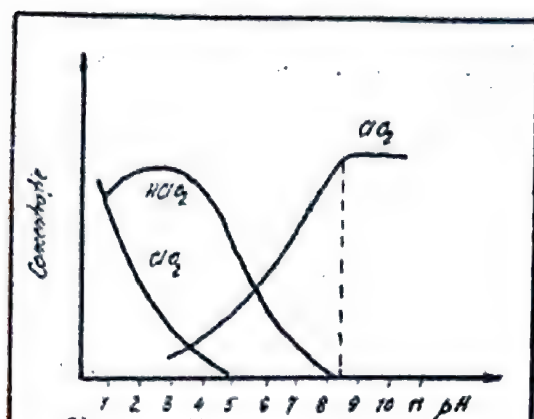


Fig. 2.46 - Compoziția băilor de albire cu clorit, la diferite pH - uri.

Conform diagramelor de mai sus, acțiunea de albire are loc în zona de pH 3 - 3,5, acolo unde se găsesc cantități maxime de acid hipocloros; soluția de clorit este inactivă la pH 8,5, unde se găsesc cantități maxime de ioni ClO_2^- .

Cercetări mai noi au dus la concluzia că agentul de albire efectiv este acidul cloros, care rezultă din hidroliza cloritului:



Alcalinitatea soluției în urma acestei reacții este mult mai mică de cât cea a soluției de hipoclorit, deoarece acidul cloros este un acid mult mai tare, cu constanta de disociere de mărimea 10^{-2} . Punctul de echivalență al reacției este la pH = 8,5.

Acidul cloros rezultat albește conform reacției:



Din reacția 2.41 se observă că adaosul de hidroxid deplasează echilibrul la stînga iar cel de acid, dimpotrivă, la dreapta. La cantități echimoleculare de clorit și acid clorhidric, rezultă:



soluția rezultată prezentînd un pH de 2,5 - 3, la care apare și bioxidul de clor cum și acidul cloric, în conformitate cu interpretările anterioare.

În favoarea considerării acidului cloros ca agent de albire, pledează și următorul argument: un compus nedisociat, în conformitate cu teoriile moderne ale chimiei organice, are

întotdeauna mai puține structuri mezomere sau structuri limită, de cît formele dissociate. Mai puține structuri mezomere conduce la energie de mezerie mai mică și deci stabilitate mai mică. Deci acidul cloros este mai nestabil și cedează oxigenul său mai repede de cît ionul clorit.

Pentru explicarea faptului că cloritul nu degradează celuloza (dacă aceasta nu a suferit în prealabil nici o altă acțiune de oxidare), s-a determinat potențialul de oxidare al acestuia, comparativ cu al altor agenți de albire, și s-a comparat cu potențialul standard al ionului de hidrogen, considerat zero (Fig. 2.47).

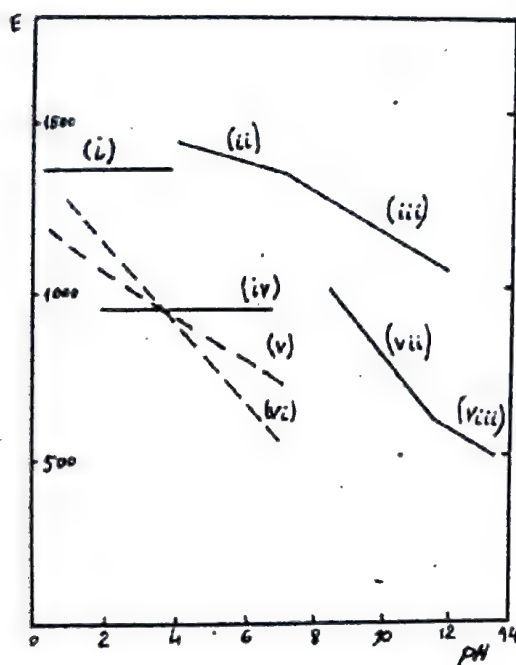


Fig. 2.47 - Potențiale de oxidare pentru hipoclorit, clorit și apă oxigenată, în funcție de pH.

- Sisteme:
- I Cl_2/Cl^-
 - II HOCl/Cl^-
 - III ClO^-/Cl^-
 - IV $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$
 - V $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_2^-$
 - VI $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_2$
 - VII $\text{O}_2^{--}/\text{H}_2\text{O}_2$
 - VIII $\text{O}_2^{--}/\text{HO}_2^-$

Deci, în mediu acid, cloritul este un oxidant mai puternic de cît hipocloritul în mediu alcalin. Celuloza tratată cu o soluție de clorit în concentrație de 25 ori mai mare de cît cea industrială, la 60°C , pH 5, timp de 3 ore, nu este degradată, în timp ce, la o concentrație triplă de hipoclorit față de cea industrială, timp de o oră, ea prezintă o scădere a gradului mediu de polimerizare, pînă la 800.

2.4.3.2. - Factori determinanți în albirea cu clorit

- Influența pH-ului: În mod obișnuit, albirea cu clorit se realizează la temperaturi între 70-90°C și la pH între 3 și 4,5. Cu cât pH-ul este mai mic și temperatura mai mare, crește și viteza de albire, dar în același timp crește și coroziunea utilajului, cum și degajarea de bioxid de clor.

Factorul cel mai sensibil este pH-ul, deoarece la micșorarea acestuia cu o unitate, creșterea vitezei de reacție este mai mare de cât la mărirea temperaturii cu 20°C. Este necesară deci, o deosebită atenție la reglarea pH-ului.

pH-ul soluției de albire influențează și coeficientul de utilizare al cloritului. Astfel, cu o soluție de clorit tamponată la pH 2,6, utilizarea cloritului a fost de 63%, în timp ce la pH 7, coeficientul de utilizare a crescut la 93. Bineînțeles, că viteza de reacție în ultimul caz a fost mult mai mică.

În practică, condițiile de pH trebuie alese în funcție de condițiile concrete locale. De exemplu, un grad de alb maxim poate fi obținut la un pH 5,5 cu o durată de aburire de 3 ore. Se poate reduce aburirea la 45 minute, la un pH mai mic și cu un consum de clorit mai mare.

pH-ul soluției de albire este influențat și de impuritățile bumbacului. Dacă bumbacul nefiert, cu reacție neutră, este imbibat cu o soluție de 2% clorit, care dă un pH 11, datorită reacțiilor impurităților necelulozice cu cloritul și substanțele alcaline, care stabilizează cloritul comercial, rezultă compuși acizi, care micșorează pH-ul. Acesta din urmă poate scădea la valori între 4,5 - 6, funcție de impuritățile bumbacului și de concentrația în alcali a bumbacului comercial. Influența impurităților bumbacului este dovedită și de faptul că viteza de descompunere a cloritului este mai mare la bumbacul nefiert, de cât la α -celuloză obținută din același bumbac.

Albirea cu clorit de sodiu este considerată ca fiind cea mai scumpă, dar cea mai puțin periculoasă pentru celuloza bumbacului, dar acest lucru este adevărat, numai dacă se respectă o corelație optimă a pH-ului cu ceilalți parametri ai procesului tehnologic.

Influența activatorilor: Un factor important în albirea cu clorit de sodiu este viteza de cădere a pH-ului, cum și pH-ul final atins.

Substanțele care măresc viteza de cădere a pH-ului, sau micșorează pH-ul final sînt activatorii. Aceștia pot fi de două feluri:

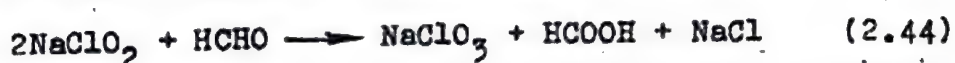
- activatori care reacționează cu cloritul ;
 - activatori care sînt numai hidrolizați, cu eliberare de acid și într-o anumită măsură și de bioxid de clor.
- Cei mai mulți activatori sînt eficienți la temperaturi ridicate.

Alegerea activatorului depinde de bumbacul ce urmează a fi albit și de tratamentele sale anterioare, de temperatura de albire, de durată disponibilă, de tipul de utilaj și de materialul din care este construit, cum și de posibilitățile existente pentru împiedicarea degajării bioxidului de clor.

A. - Activatori care reacționează cu cloritul:

Metodele mai vechi, de folosire pentru activarea soluțiilor de clorit, a acizilor acetic, formic, au fost înlocuite prin altele, în care producerea de acid se face în soluția de albire, lent, putîndu-se pleca de la soluții inițiale neutre sau slab alcaline.

- Astfel, o serie de metode folosesc adaosul de formol care oxidat de clorit generează acid formic:



Ecuația de mai sus nu arată producerea intermediară de ClO_2 și prezice o pierdere mult mai mare de clorit prin formare de clorat, de cît s-a observat în realitate.

Acidul formic format după ecuația de mai sus neutralizează excesul de alcalii, permite reacția acidului cloros cu substanțele colorante din bumbac, cum și degajarea debioxid de clor.

Degajarea de bioxid de clor pare să aibă rolul de inițiere a albirii. Ea începe după o perioadă de inducție cînd pH-ul scade la 10 și continuă pînă la pH-ul între 4 și 5; cînd încetează, viteza de albire devine mică. Perioada de inducție nu apare în absența carbonatului de sodiu, sistemul fiind nestabil. Prin modificarea raportului clorit/carbonat, se poate obține o serie întregă de activități și stabilități. Experiențele practice au arătat că mărirea cantității de formol, nu îmbunătățește apre-

ciabil albirea și soluția de fulardare devine mai puțin stabilă.

Sistemele activate cu formol prezintă și un inconvenient, prin faptul că materialul fulardat și depozitat, mai conține bioxid de clor nereacționat, periculos la manipulare pentru spălare și vopsire. Sînt necesare ventilații corespunzătoare în atelierele respective.

- S-a observat că procesul de albire este mai ușor de controlat prin folosirea în locul formolului a hexametilentetraminei. Pentru formarea acidului formic din hexametilentetramină, este necesară o temperatură mai mare de 50°C

Activarea cu formol sau hexametilentetramină prezintă inconvenientul unui consum mare de clorit, consumat pentru oxidarea auxiliarului. Acest dezavantaj rămîne și la folosirea în loc de formol a amidelor acizilor organici.

- Alți activatori de acest tip sînt derivații acidului monocloracetic sau amidelor acestuia. O soluție de clorit, plus monocloracetat de sodiu este stabilă la 20°C , începe să fie activă la 70°C și la 100°C dă o albire excelentă, fără degajări sensibile de bioxid de clor. pH-ul inițial este 8-9, iar în timpul depozitării scade, astfel încît, apa de spălare finală are pH-ul 4,8.

- O altă cale de îmbunătățire a acțiunii formolului constă în folosirea acestuia împreună cu hidrazide ale unor acizi organici ca acetic, formic, glicolic, citric sau adipic. Formolul reacționează repede cu hidrazidele, cu formarea de produse incolore, solubile în apă, de compoziție necunoscută, care modifică favorabil acțiunea de albire.

- Pentru fulardarea la cald, în sisteme tamponate, se recomandă activatori ca trietanolamina sau perdisulfați.

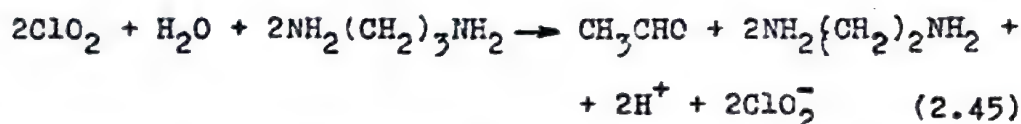
Permono-și perdisulfații provoacă însă și degajare de ClO_2 , la valori mari de pH. Astfel, perdisulfatul de amoniu eliberează bioxid de clor dintr-o soluție concentrată, rece, de clorit, cu o viteză similară cu cea observată prin activarea cu aceeași concentrație molară de formol, dar fără perioada de inducție. Nu este deci necesară stabilizarea cu carbonat de sodiu ca la folosirea formolului.

- Folosirea ca activator a permanganatului de potasiu este dificilă din cauza depozitării sărurilor de mangan. Acest inconvenient poate fi însă înlăturat prin folosirea de substanțe

cu acțiune coloid protectoare, de exemplu carboximetil-celuloza (Celofass B-300). În prezență de permanganat stabilitatea băii de fulardare poate fi controlată simplu, prin adăosuri de carbonat de sodiu și variază de la o oră la 20°C, la 8 ore, în aceeași serie de concentrații, ceea ce permite o oarecare compensare pentru variațiile sezoniere de temperatură.

Substanțele menționate mai sus reacționează cu cloritul, în condiții alcaline, generând acizi și în unele cazuri bioxid de clor. Formarea bioxidului de clor se datorește reacției dintre clorit cu generare de acid și, descompunerii directe a cloritului, sub influența acidulării treptate a mediului.

- Alți activatori, ca diaminele, reacționează conform reacției:



acetaldehida se oxidează mai departe formând acid formic și probabil și bioxid de clor.

B. - Activatori care nu reacționează cu cloritul sînt de exemplu: sulfatul de amoniu, etiltartratul, sarea alcalină a acidului monocloracetic sau amida acestuia.

Soluția de fulardare care conține acești activatori are reacție alcalină și este inactivă. Numai după încălzirea materialului fulardat, pH-ul scade, declanșându-se treptat procesul de albire. Practic nu se degajă bioxid de clor.

- Influența concentrației: Sub acest aspect există deosebiri evidente între albirea în flotă lungă și cea prin fulardare.

- La albirea în flotă lungă, a fost studiată influența concentrației pentru o serie de la 1 - 10 g/l clorit, la temperatura de 85°C, timp de 1,5 ore, în prezența unui agent de udare, unui activator (o amidă alifatică, produs comercial - Axil C) la pH 3,8 obținut cu acid formic, soluția fiind tamponată cu pirofosfat tetrasodic. Gradul mediu de polimerizare și factorul de degradare n-au arătat modificări importante nici la 4 g/l, dar la concentrații mai mari, au apărut ușoare degradări (gradul de polimerizare a scăzut, pentru 10 g/l la 1710 față de 2360 pentru 1 g/l, iar factorul de degradare a crescut de la 0,45 față de 0,1).

- Altfel se prezintă însă influența concentrației la procedeele de imbibare. În acest caz, studiul influenței concentrațiilor a cuprins o serie de la 10 la 60 g/l, albirea fiind efectuată în trei variante: fără activare; activare cu acid acetic, pH 4; activare cu Axil C. Pentru fiecare variantă s-a studiat și influența temperaturii și duratei și anume: albire timp de 4 ore la 70°C; albire o oră la 100°C; albire o oră la 105°C. S-a observat că degradarea poate apare chiar la dublarea concentrației inițiale de 10 g/l clorit. Amploarea degradării este însă funcție și de temperatură. Astfel la 70°C, chiar la 60 g/l clorit, care reprezintă de fapt o supradozare de 300% față de concentrațiile uzuale, nu s-a înregistrat nici o degradare. Temperaturi de 100 și 105°C provoacă însă, chiar la supradozări de 50 - 100%, scăderi remarcabile ale gradului mediu de polimerizare.

Influența concentrației de clorit asupra substratului celulozic depinde și de metoda de activare a soluției. Scăderea gradului de polimerizare și creșterea factorului de degradare la creșterea concentrației și temperaturii, au fost cele mai mari în varianta fără activare. Mult mai mici au fost degradările la activarea cu acidul acetic sau cu amida alifatică (generatoare de acid la încălzire). Acest fapt trebuie pus în legătură cu diferitele moduri de descompunere a cloritului sub influența diverselor metode de activare.

În altă serie de încercări s-a dovedit că la metodele de fulardare, adaosurile de substanțe tampon (pirofosfat tetrasodic) influențează puțin scăderea gradului de polimerizare, la soluțiile activate cu acizi sau generatori de acizi. La soluțiile fără activator, dimpotrivă, substanțele tampon au provocat creșterea factorului de degradare. În toate cazurile, adaosurile de alcalii, au influențat negativ gradul mediu de polimerizare.

- Evitarea degajării de bioxid de clor. La folosirea soluțiilor de clorit în mediu acid se degajă bioxid de clor. Viteza de degajare a acestuia, trebuie să fie astfel reglată, încât să corespundă cu distrugerea impurităților. Ideal, ar trebui să nu se degaje din soluția de albire bioxidul de clor, care este un gaz toxic și corosiv.

Cel mai economic control al procesului de albire cu clo

rit, este reglarea corespunzătoare a pH-ului. Cloritul de sodiu trebuie să treacă în acid cloros, care se disociază cu formare de ClO_2 , considerat ca agent activ. Căderea necontrolată a pH-ului, nu este convenabilă, deoarece se degajă prea mult bioxid de clor, care nu este consumat pe măsura formării sale de impurități.

Viteza de degajare a bioxidului de clor este proporțională cu concentrația de clorit în soluție și se dublează pentru fiecare micșorare a pH-ului cu o unitate.

Prezența bioxidului de clor în atmosferă nu este ușor detectabilă, nefiind permisă o concentrație mai mare de 1/10 părți ClO_2 , la un milion părți aer, pentru o durată mai mare de de 8 ore.

Problema degajării bioxidului de clor apare mai acută la procedeele discontinue, cu raport de flotă mare, la care efectul de alb uniform și maxim se obține dacă soluția este acidă de la început. În acest caz, pentru micșorarea degajării de ClO_2 este utilă folosirea de auxiliari care micșorează pericolul de coroziune al utilajului și elimină mirosul greu al bioxidului de clor.

- Din această clasă de produse, care conțin substanțe tampon și inhibitori ai degajării bioxidului de clor, sînt produsele de tipul Puffersalz PK2 și Puffersalz PK3. Produsele menționate sînt uzual folosite în băi de clorit de sodiu acidulate cu acid formic, la temperaturi de 85-90°C.

- Într-o măsură mai mare, degajarea de ClO_2 poate fi evitată la procedeele continue și semicontinue, prin folosirea de soluții de fulardare cu pH inițial neutru sau alcalin și care nu sînt tamponate, activarea făcîndu-se prin activatori care acidulează treptat mediul, la încălzirea ulterioară a materialului sau la aburire.

Eficiența unei activări depinde de posibilitățile împiedicării de bioxid de clor din sistem.

- S-a observat că adaosuri în cantități mici de apă oxigenată inhibă degajarea de ClO_2 , permițînd folosirea unor activatori care acționează rapid, ca trietanolamina, acid lactic, pirofosfat tetrasodic, perborat de sodiu, operația de albire desfășurîndu-se în timp mai scurt.

Un studiu cu privire la albirea cu clorit de sodiu în

prezența unei cantități echivalente de apă oxigenată stabilizată cu Trilon B, a stabilit că gradul de alb la pH 3,7 - 9, depinde de concentrația de agenți de albire, în prezența apei oxigenate, permițând obținerea unui alb bun, cu menajarea maximă a integrității fibrei.

- O altă cale pentru eliminarea ClO_2 degajat de albierea cu clorit constă în activarea soluției cu acid formic și adăugare de amoniac; în acest fel, prin degajarea amoniacului se evită coroziunea camerei de depozitare a materialului îmbibat și încălzit, cum și degradarea lizierelor înfășurate.

2.4.3.3. - Procedee de albire cu clorit de sodiu

Este cunoscut faptul că principalul avantaj al albirii cu clorit de sodiu este aproape perfectă conservare a însușirilor inițiale ale fibrei. La aceasta se mai adaugă și îndepărtarea, în mediu acid necesar albirii, a sărurilor de calciu și magneziu care însoțesc bumbacul, duritatea acestuia.

Extinderea folosirii cloritului în procedeele moderne semi și total continue a devenit posibilă deoarece, cu ajutorul a noi auxiliari chimici care au permis o serie de îmbunătățiri și anume:

- pregătirea simplă a băii de albire;
- stabilizarea soluției, în unele cazuri până la 48 ore;
- eliminarea influenței, asupra soluției de albire, a diferitelor substraturi, de exemplu, de exemplu cu reacție mai mult sau mai puțin acidă de la pîrlire, sau alcalină de la mercerizare sau neutralizare;
- egalitate cap - coadă;
- nesensibilitate la variațiile parametrilor aburului;
- influență redusă a auxiliarilor, activatori, stabilizatori, etc. asupra agentului de albire;
- reducerea la minimum sau chiar eliminarea totală a degajărilor de bioxid de clor nociv pentru personalul de deservire și cu acțiune de corodare a utilajului

- Folosirea soluțiilor concentrate de clorit, care prin simpla diluare cu apa, fără să fie nevoie de alte adaosuri, dau soluția de albire, cu toate însușirile necesare desfășurării corecte a procesului.

Se prepară soluții cu concentrații de cel puțin 200 g/l clorit, cu o proporție mică de activatori ca:

- monoetanol sau propanol amina, fie ca atare, fie ca sare a acidului aminosulfuric sau formic;
- sărurile de sodiu ale aminosulfatilor de alacalolamine
- uree sau carbonat de amoniu, bicarbonat sau carbamat;
- carboxilați organici, de exemplu benzoat de sodiu și acetat de sodiu.

Soluției concentrate de clorit i se mai poate adăuga și agenți de udare ca: fenil-polietylenglicoleter, sau sarea de sodiu a acidului diizobutil-naftalinsulfonic.

Folosirea prin diluare a soluțiilor concentrate de clorit permite obținerea de rezultate asemănătoare cu cele ale preparării obișnuite ale băilor de albire.

- Procedee discontinue: Folosirea de băi de albire cu raport de flotă mare este practică în special la tricoturi. Tricotul crud este trecut prin bateria de spălare ce conține o soluție de agent de udare, după care este introdus în bazinul cu soluția de albire, inițial rece, care conține: 2-3% clorit de sodiu, 1% azotit de sodiu; 1% pirofosfat de sodiu, pH-ul fiind adus la 3,5 - 4 cu 1,5% acid formic 85%. Soluția este circulată prin bazin și încălzită în timp de 2-3 ore la 75°, după care această temperatură este menținută încă 5 ore. O îndepărtare totală a ligninei este realizată prin menținerea materialului în bazin, un timp mai îndelungat.

- Procedee de imbibare - depozitare . După procedeul fulardare - înfășurare (Pad-Roll) se poate lucra după metoda devenită clasică (Rhodiaceta) a activării cloritului cu etiltartrat. La o concentrație de 20 g/l clorit de sodiu 80% sînt necesare 8 ml/l tartrat de etil.

Procedeul așa zis „neutral” folosește ca activator pirofosfat disodic, 2-3 g/l, cu un pH 6,5-7. Căderea pH-ului necesară declanșării albirii este determinată de impuritățile bumbacului, respectiv de interacțiunea cloritului cu acestea.

Dintre procedeele cu săruri volatile fac parte și așa numitele „procedee Stoffel”, la care se folosește un amestec de săruri de amoniu. De exemplu: 20 g/l clorit de sodiu 80%; 0,5 g/l pirofosfat de sodiu; 1,5 ml/l amoniac; se adaugă acid formic pînă la pH 7. Procedeul se bazează deci pe formiatul de amoniu. Rețeta are avantajul stabilității băii, dar este sensibilă la modificarea calității bumbacului și necesită o încălzire corect reglată a materialului imbibat și depozitat.

Pentru procedee la care soluția este tamponată, se indică următoarea rețetă: 20 g/l clorit de sodiu 80%; 7,5 g/l fosfat monosodic; 4,5 g/l fosfat disodic. Cu această soluție tampon se obțin rezultate bune la 90°C (temperatura de încălzire a materialului imbibat). Pe aceeași bază, de fosfați acizi este și produsul comercial, Stabilisator Ugine. Descompunerea cloritului se desfășoară uniform în timp, cu un randament de utilizare a agentului de albire, mare. Țesăturile sînt uniform albite, coroziunea utilajului și degajarea de dioxid de clor sînt evitate. Țesăturile au și o hidrofilie mai bună de cît cele obținute după alte procedee.

Folosirea procedeeelor fulardare-înfășurare la albirea cu clorit, implică fie numai cele două faze caracteristice, dar în unele cazuri este recomandabil un tratament preliminar, deci trei faze.

Albirea cu clorit poate fi realizată și fără descleiere preliminară; substanțele ca gelatina sau amidonul nereacționînd cu cloritul. S-a observat totuși un consum mai mic de clorit la materialele descleiate și acest lucru poate fi atribuit îndepărtării unor substanțe reductive ce impurifică bumbacul, în tratamentul de spălare, ce urmează celui enzimatic de descleiere. Pe de altă parte, țesăturile pirlite prezintă o reacție acidă și dacă nu se albește cu soluții tamponate, este recomandabilă o spălare intermediară.

În ceea ce privește încălzirea în faza depozitării, ea poate fi realizată fie la 60°C în timp de 2 - 5 ore, sau la 100°C, timp de 1,5 ore.

Folosirea de temperaturi mai mici (60 - 80°), necesită și o activare corespunzătoare, adică la un pH mai mic. Nu se pot folosi ca activatori săruri organice, deoarece acestea se descompun la temperaturi mai mari. Se obțin la aceste temperaturi, materiale cu grad de polimerizare bun, dar cu hidrofilie redusă.

La temperaturi de 100°C este posibilă o albire mai rapidă, țesătura rezultată este mai hidrofilă, dar gradul mediu de polimerizare este mai mic.

La procedeele de fulardare-înfășurare se mai recomandă următoarele:

- viteze, pe cît posibil mari, pentru eliminarea diferențelor cap - coadă;
- înfășurarea impecabilă a țesăturilor, pentru elimi-

narea defectelor de lizieră.

Folosirea de abur saturat, evitându-se uscarea locală a materialului textil, care poate provoca concentrări locale de agent de albire și deci de neuniformități de albire.

- Procedee continue, de imbibare - aburire

Albirea cu clorit de sodiu după procedeul imbibare-aburire (Pad Steam) este interesantă din punctul de vedere al posibilităților de realizare a unui flux continuu. Cercetări realizate la scară de laborator au arătat că:

- Gradul de alb crește, în primă fază, liniar cu timpul de aburire și atinge valoarea maximă după o durată dependentă de concentrația de clorit. După acest timp, aburirea nu mai influențează gradul de alb, dar contribuie la eliminarea completă a impurităților vegetale.

- Consumul de clorit este maxim la începutul albirii și atinge valoarea finală cu mult înainte ca gradul de alb să devină maxim. Acest aspect necesită încă clarificări teoretice.

- Potențialul soluțiilor de clorit nu este direct proporțional cu concentrația agentului de albire.

- Bumbacul curat, cu grad de polimerizare mare, nu consumă clorit.

Alte cercetări cu privire la aburirea la temperaturi mai mari de 100°C au arătat că viteza de albire descrește remarcabil cu creșterea pH-ului soluției de clorit, dar viteza de depolimerizare nu este influențată așa de sever de pH ca viteza de albire. Se recomandă folosirea soluțiilor de albire la pH 3,5 - 5. O metodă de aburire la temperaturi mai mari de 100°C poate fi realizată în condițiile următoare: Fularizarea materialului cu o soluție de 1,5% clorit de sodiu, pH 3,6; aburire la $110 - 120^{\circ}\text{C}$ timp de 30 - 60 secunde. Un material astfel albit a prezentat un grad mediu de polimerizare de 1100 față de 1270, pentru bumbacul nealbit.

După un brevet englez, albirea în proces continuu poate fi realizată cu o viteză de 4500 m/oră, cu următoarea succesiune de operații:

- tratarea materialului cu soluție de 0,1 - 0,2% acid sulfuric, urmată de stoarcere 90-120%;

- spălarea materialului până la un conținut de 0,01-0,25% acid rezidual;

- fulardarea materialului cu soluție de clorit de sodiu (1-50g/l clorit, pH 3,3, temperatura pînă la 40°C, stoarcere 90 - 100%);

- depozitarea în pipă, timp de 10 - 120 min., la temperatura de 85 - 100°C.

2.4.3.3. - Albirea cu bioxid de clor

Deși bioxidul de clor este cunoscut de multă vreme, abia în ultimii ani s-a ajuns la folosirea lui pentru albirea materialelor textile.

Bioxidul de clor poate fi obținut prin reducerea cloratului cu clorură de sodiu în prezență de acid sulfuric. Albirea cu bioxid de clor a fibrelor celulozice se caracterizează prin:

- micșorarea substanțială a duratei de albire;
- îmbunătățirea calității materialului albit, datorită faptului că bioxidul de clor îndepărtează complet incrustele fără să influențeze structura supramoleculară a celulozei;
- micșorarea prețului de cost a albirii.

Folosirea bioxidului de clor la albirea materialelor textile este însă îngreunată de faptul că acesta, deși inofensiv în soluție apoasă, este exploziv ca atare, dacă nu este diluat cu o cantitate suficientă de aer. Instalațiile de obținere a bioxidului de clor, trebuie să țină seama de acest pericol.

Cu privire la mecanismul albirii cu ClO_2 , unii cercetători consideră că acțiunea acestui agent apare și la albirea cu clorit. Este adevărat că în acest din urmă caz, în funcție de agentul de activare se pune în libertate mai mult sau mai puțin ClO_2 , dar acesta nu este singurul agent de albire. Studii asupra formării ClO_2 în soluțiile de clorit, la pH 4,2 - 2,5, la temperatura de 80°C, au arătat funcție de durată, degajări de 25 - 37% ClO_2 .

Formarea de bioxid de clor în băile acidulate de clorit, poate fi reprezentată prin reacțiile:



După reacția 2.45 se formează mai mult ClO_2 , deși randamentul nu depășește 80%.

2.5-Tendințe moderne în tratamentele de curățire - albire a materialelor tip bumbac

2.5.1. - Optimizarea proceselor tehnologice de curățire - albire

Considerându-se un proces tehnologic de curățire - albire a materialelor tip bumbac, este necesară cunoașterea posibilităților de alegere a variantelor tehnologice optime.

În acest ansamblu de operații, practica a dovedit că primordiale ca influență asupra indicilor materialelor sînt: duratele celor două procese (de curățire și de albire), concentrațiile agenților chimici pe faze și temperatura.

Pentru exemplificare, considerăm un proces continuu de curățire - albire: $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2$, la care vom analiza, în scopul găsirii posibilităților optime de lucru, influența acestor factori, asupra următorilor indici: grad de alb și viscozitatea soluției de celuloză (ca măsură a integrității suportului textil).

În figura 2. 48 este ilustrată astfel corelația dintre durata tratamentului de curățire alcalină (la $205 - 210^\circ\text{F}$) și concentrația NaOH , care trebuie să fie absorbită, în cel mult 3 secunde.

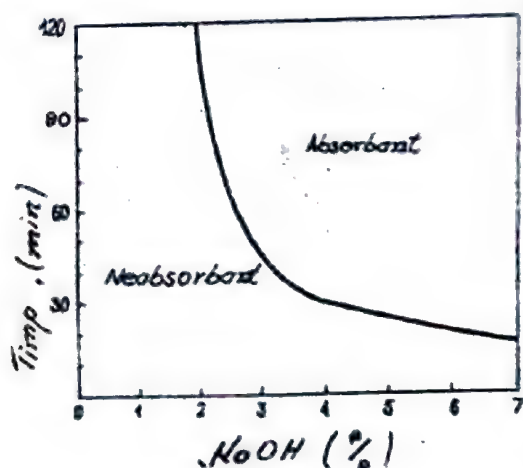


Fig. 2. 48 - Gradul de alb (absorbanta) suportului, funcție de corelația duratei cu concentrația NaOH .

Se remarcă o creștere apreciabilă a duratei de tratare, pentru concentrații de NaOH sub 3% și o descreștere a acesteia, lentă, la concentrații mai mari. În practică, majoritatea etape-

lor de tratament alcalin, se conduce la concentrații de 3-4%, evitându-se astfel lucrul la condițiile impuse de porțiunea din grafic, cu o înclinare accentuată a curbei.

Astfel, figura 2.49 indică efectul duratei unui tratament alcalin cu NaOH din faza de curățire și a concentrației apei oxigenate din faza de albire, asupra gradului de alb al materialului finit.

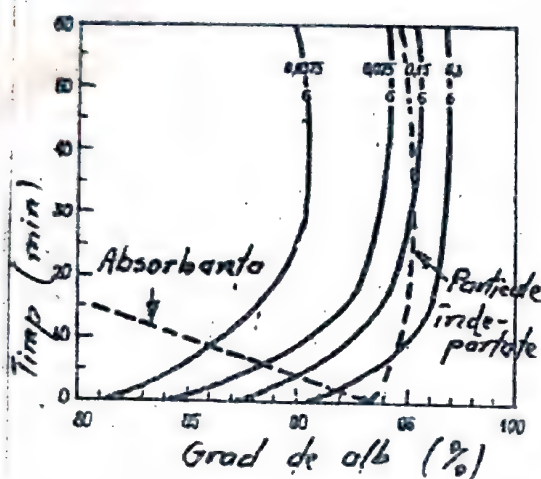


Fig. 2.49 - Dependența gradului de alb de durata tratamentului și de concentrația agentului de albire.

Contribuția albirii cu peroxid asupra absorbantăi, este evidentă. Cu numai 0,15% H_2O_2 de 100%, timp de o oră, după un tratament de curățire alcalină cu 3% NaOH, se poate atinge o absorbantă de 1 secundă și o valoare a gradului de alb de 90%. Pe de altă parte, după cum rezultă din fig. 2.48, pentru realizarea aceleiași absorbante, cu NaOH 3%, fără peroxid, a fost necesară o durată de 40 min.

Dacă se analizează, conform fig. 2.49, diagrama referitoare la îndepărtarea imurităților, se remarcă că numai punctele din dreapta ei reprezintă condiții optime de îndepărtare a acestora, fiind influențate sensibil de:

- durata în etapa de curățire alcalină,
- concentrația peroxidului în etapa de albire proprizisă.

Din acest punct de vedere, o tehnologie optimă este cea de albire rapidă „Rapid Bleach”, conform patentului firmei Du Pont, care realizează o reducere a timpului de curățire la 8 min.

la concentrații mari de H_2O_2 .

Studiul pe computer al acestui procedeu de curățire - albire, a permis realizarea modelului care indică influența generală a concentrației de NaOH în etapa de curățire alcalină și a duratei de albire, asupra gradului de alb și a „fluidității” (viscozitatea), conform fig 2.50.

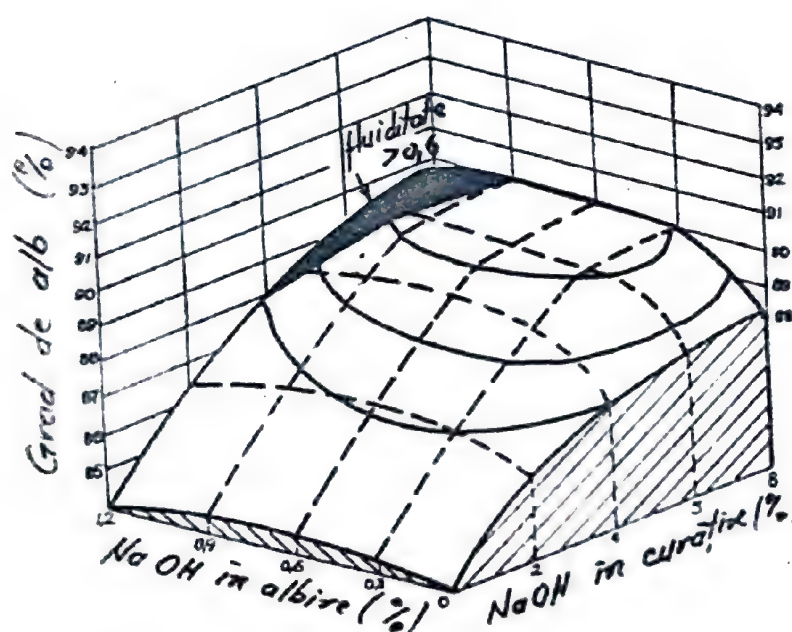


Fig. 2.50 -
Influența
concentrației
de NaOH în fa-
zele de cură-
țire și albi-
re, asupra
gradului de
alb și G.M.P.

Concentrațiile de hidroxid de sodiu din cele două etape sînt diferite, concentrația peroxidului fiind menținută constanță, (1,1% H_2O_2 100%), iar durata de 8 minute.

Extinderea scalei gradului de alb, de-a lungul suprafeței modelului, a adus naștere la curbele care reprezintă gradele de alb de 88, 89, 90%.

Valorile gradului de alb sub 88% indică o pregătire insuficientă (suprafața hăgurnată). Valorile „fluidității” mai mari de 6, sînt considerate că indică o prelucrare prea intensă (suprafața înnegrită).

Analiza modelului demonstrează că degradarea este dependentă mai mult de concentrația hidroxidului în etapa de albire,

de cît în etapa de fierbere. Pe de altă parte și gradul de alb este influențat în mare măsură de concentrația hidroxidului de sodiu în etapa de fierbere.

Modelul din figura 2.51 indică influența concentrației de hidroxid de sodiu și a apei oxigenate, în etapa de albire, asupra gradului de alb și a „fluidității”.

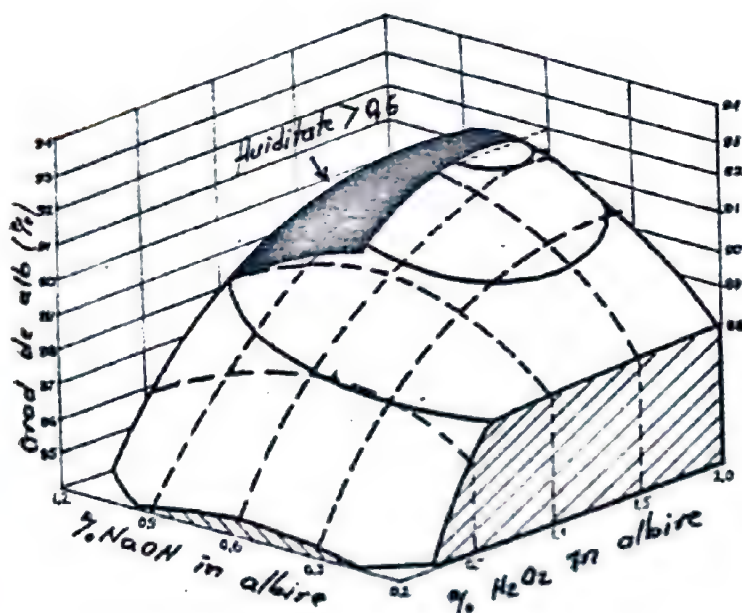


Fig. 2.51 -
Influența concentrației de NaOH și H_2O_2 în albire, asupra gradului de alb și a „fluidității”, la durate constante.

Concentrația de hidroxid a fost menținută constantă în etapa de curățire (3%),

Acest model ilustrează că în etapa de albire propriu-zisă, concentrația hidroxidului de sodiu are o influență mai pronunțată asupra degradării (fluidității), de cît concentrația apei oxigenate.

Cu concentrația de hidroxid la valori mai mici de 0,6, se obțin, valori ale fluidității acceptabile.

În practică se folosesc destul de des concentrații de NaOH în albire, pînă la limita de 0,6%

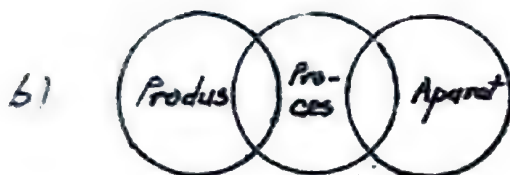
2.5.2. - Orientări moderne în alegerea tehnologiilor

Problema optimizării și raționalizării tratamentelor preliminare ale materialelor tip bumbac, constituie o deosebită preocupare a cercetării tehnologice din ultimii ani.

Pentru dezvoltarea în general a tehnologiei chimice textile, se pot considera schemele (fig. 2.52):

a) $\text{Chimie} \xrightarrow{\text{Tehnologie}} \text{Construcții de mașini}$

Fig. 2.52



În sensul acestor orientări moderne, tehnologia tratamentelor preliminare de curățire și albire se bazează pe îmbinarea optimă a cunoștințelor despre chimismul operațiilor, cu utilajul adecvat (a).

După schema (b), procesul tehnologic rezultă din caracteristicile produsului urmărit și aparatura folosită. Prin considerarea caracteristicilor produselor, într-o estimare cantitativă a procesului, trebuie să rezulte un proiect rațional pentru aparatură.

Produsul, procesul și aparatul sînt astfel, elementele fundamentale ale tehnologiei.

Aceste considerații, ca și obiectivele pregătirii țesăturilor tip bumbac în lumina tehnologiilor moderne, trebuie să fie, într-o anumită măsură, diferit caracterizate, față de modelele clasice.

2.5.2.1. - Caracterizarea produsului finit

Revizuirea vechilor poziții, în privința înșuirilor produsului albit, a fost impusă de dezvoltarea impetuoasă a producției în sectorul de țesături tip bumbac, dezvoltare impulsivă puternic de extindere, pe scară din ce în ce mai largă a fibrelor sintetice, în speță, a fibrelor poliesterice.

De altfel și creșterea în valoare absolută a producției țesăturilor tip bumbac, cerințe pentru cantități din ce în ce mai mari, care impun tehnologii cât mai rapide și cât mai economice, s-au reflectat în această revizuire a caracteristicilor produselor.

În acest sens, principalii indicatori de calitate ai produselor cu conținut de fibre celulozice și sintetice, se prezintă cu modificările descrise mai jos:

- Gradul de alb. Se consideră că pretențiile clasice referitoare la un grad de alb avansat, nu mai sînt actuale. Este adevărat și faptul a fost verificat pe scară largă în industrie, că un grad de alb mare, nu reprezintă neapărat un nivel de tratament preliminar ridicat și că rezultatele unui proces dat, sînt determinate în mare măsură și de alte criterii, care dese ori sînt determinante.

Dacă pentru articole care urmează a fi vopsite sau imprimate, se consideră suficient un grad de alb necesar pentru obținerea corectă a nuanței sau a strălucirii culorii, și pentru țesăturile albe, exigențele au fost reduse.

- Hidrofilia. Pentru această caracteristică, cerințele sînt atît pentru vopsitor cît și pentru imprimprimerie, riguroase. Îndeosebi, pentru articolele mixte cu fibre sintetice, în care fibra celulozică este singura componentă hidrofilă și care intervine hotărîtor în procesele de reținere sau de schimb de coloranți și auxiliari chimici, o bună dezincrustare este imperios necesară.

- Sorbția de colorant. Această caracteristică, rezultată din procesele de extracție și umflare, este fără îndoială, de cea mai mare importanță în procesele tinctoriale, (vopsire și imprimare).

- Degradarea. Spre deosebire de gradul de alb, la care exigențele au scăzut, pentru gradul de degradare se înregistrează o exigență mult crescută. Procedeele moderne de tratare preliminară, dezvoltate în ultimii 10 -15 ani, permit obținerea de grade de polimerizare de cca. 1800 față de 1200 - 1400 din trecut. Grade mari de polimerizare la bumbac, nu reprezintă numai o caracteristică intrinsecă a materialelor albite, ci și o gamă de toleranțe mai mari la tratamentele de finisare superioară.

- Uniformitatea efectelor tratamentelor preliminare.

Si această problemă este specifică tehnologiilor tinctoriale moderne, în sensul că acestea, fiind legate de producții mari, trebuie neapărat să fie, dacă nu continue, cel puțin semicontinue. În acest sens, față de procedeele discontinue, bazate pe epuizare, unde se mai poate conta pe uniformizarea vopsirilor în timp, în procedeele continue, țesătura trebuie să fie perfect uniformă din punctul de vedere al capacității de sorbție a colorantului, considerându-se și timpii scurți de contact, la fulardare.

2.5.2.2. - Posibilități tehnologice adecvate
noilor cerințe

Din punct de vedere tehnologic, se pot formula următoarele posibilități:

- folosirea de procese puternic extractive;
- folosirea condițiilor care să permită o stare de umflare avansată și uniformă a fibrelor celulozice;
- folosirea de asamblări de procese optime.

Dacă se consideră că impuritățile celulozice nu trebuie numai decolorate, ci îndepărtate în măsură cât mai mare, putem vorbi de creșterea în importanță a proceselor extractive: descleierea, tratamentul alcalin la cald și albirea cu peroxid. Din contra, albirea cu cloriți și hipocloriți, pierde din importanță.

În pregătirea modernă, procesele extractive energice, sînt necesare, pentru a se putea realiza cu puține faze tehnologice, un optimum de curățire preliminară.

În ceea ce privește gradul de umflare, el trebuie să fie uniform, pentru ca operațiile ulterioare, ca sorbția de colorant, să se desfășoare corespunzător.

Sînt de considerat următoarele momente:

- procese cu concentrații mari de alcalii; este vorba de tratamentele alcaline la cald, albirea cu apă oxigenată prin depozitare la rece;
- umflarea să se desfășoare cu conducerea țesăturii în stare lată;
- să se evite riguros uscări intermediare în cursul întregii pregătiri;
- să fie evitate modificările brusce de pH, de la zona

alcalină la cea acidă și invers.

În ceea ce privește problemele de uniformitate a tratamentelor, ele sînt legate întotdeauna de utilaj. În acest sens, defectele de uniformitate, își au originea, de cele mai multe ori, în agregatele discontinue și în duratele lungi, inerente acestora.

Printr-un proces continuu, țesătura este supusă, metru cu metru, aceluiași tratament și astfel, procesul continuu nu oferă numai producții mai mari, dar și calități mai bune.

Conducerea în stare întinsă în lățime, pe utilaje corespunzătoare, este necesară, în special, la țesăturile mixte, cu conținut mărit de fibre sintetice.

O caracteristică importantă a tehnologiei moderne de pregătire preliminară, o constituie folosirea reactorilor de capacitate mică, cu durate foarte scurte de reacție. Acest fapt explică importanța tratamentelor „șoc”, cu durate de 1 - 3 min., atât pentru procesul alcalin, cît și pentru albirea cu peroxid. Avantajele timpilor scurți de reacție, includ pe lîngă cost convenabil, în special la metraje scurte, evitarea de degradări catalitice, și tratarea alcalină la cald fără risc, la amestecurile de poliester - bumbac.

Fluxurile tehnologice propuse pentru noile tehnologii de pregătire preliminară, implică o primă fază discontinuă - descleierea - realizată pe diferite căi: enzimatic, apă oxigenată - depozitare la rece - decomplexare - depozitare la cald, după care urmează linia continuă cu prima treaptă de șoc alcalin, sau de șoc cu perhidrol, sau de șoc cu decomplexanți.

Practic, pentru o întreprindere cu producție de 200.000 m/zi sînt necesare două instalații a 100.000 m/zi.

În stadiul actual al tehnicii, tratamentul termic se face în aburitoare sub presiune și în aburitoare fără presiune.

Un aburitor construit special pentru noile tehnologii reprezintă o combinație dintre un aburitor cu role convențional și un dispozitiv în care țesătura este condusă orizontal.

Se înregistrează o tendință pronunțată pentru viteze mai mari. Instalațiile actuale, cu viteze de 100 m/min. permit producții zilnice, pînă la cel mult 120.000 m. Se studiază posibilitatea măririi vitezelor, pînă la 150.- 200m/min.

- 2.5.3. - Evitarea formării cutelor în tratamentele
preliminare de curățire - albire

În evoluția tehnologiei tratamentelor preliminare de la fierberea în autoclavă, la sistemele continue moderne, prima etapă a fost albirea continuă în funie.

Depunerea funiei de țesături imbibate cu soluție de hidroxid de sodiu, s-a dovedit a fi fără inconveniente pentru un număr mare de articole, dar nu pentru toate cazurile. Pentru țesături din fire răsucite și pentru cele mixte pes/bbc, a apărut riscul formării de cute de depunere, datorită presării exercitate de coloana de țesătură.

O primă ameliorare a defectelor s-a obținut prin dotarea pipei cu un strat de flotă necirculată, micșorându-se astfel presarea țesăturii. În același timp s-a ameliorat și umflarea fibrei.

Cercetări tehnologice ulterioare au găsit o cale mai eficientă pentru evitarea marcării cutelor - și anume, efectuarea - după tratament alcalin a funiei - a unui tratament cu concentrație mare, țesătura fiind condusă de data aceasta, în foaie întinsă (netedă). În acest fel, s-a deplasat față de tehnologia clasică, locul mercerizării ca primă operație, aceasta fiind intercalată între tratamentul preliminar și operația de vopsire, sau finisare superioară.

Mecanismul care realizează ameliorarea cutării constă în producerea unei umflări mai avansate a fibrelor și firelor sub acțiunea soluției concentrate de hidroxid de sodiu la mercerizare și prin netezirea eficientă a țesăturii tensionate, între valțuri. O îmbunătățire esențială a apărut ulterior, prin aplicarea vidului, la imbibarea cu soluție de hidroxid.

O totală evitare a formării cutelor pentru țesăturile cu aceste tendințe este realizată pe sistemul Benteler de înfășurare - desfășurare. Conducerea țesăturii în stare lată dar și tensionată, asigură nedeformarea suprafeței țesăturii. Nu se poate evita, în acest sistem formarea de moar, în cursul tratamentului alcalin, la țesături din fire răsucite.

Și la sistemele de albire în lățime, cu depunerea țesăturii în diferite variante (pipe late, banzi transportoare, depunere imersată) este iminentă formarea de cute, la articolele din fire torsionate și în special din poliester/bumbac.

Este utilă considerarea a trei categorii de cute și anume:

- cute de depunere mecanice (apar transversal);
- cute de circulare mecanice (apar în lungime, sau ca gîfonări locale);
- cute marcate de inegalitatea agenților chimici.

• - Cutele de depunere mecanice provin din presarea coloanei înalte de țesătură și pot fi corelate cu greutatea coloanei, dar și cu durata de presare. Ele se produc la pipele late. Cu toate că este de dorit o viteză constantă de înaintare a țesăturii, totuși datorită greutății pe unitatea de suprafață variabilă după articol, se modifică în practică înălțimea coloanei depuse și se ajunge dese ori, mult sub înălțimea de umplere tehnic posibilă, pentru a se realiza astfel o micșorare a duratei. Dar în acest fel, sistemul obișnuit, condus ca unul cu durate lungi, trece în sistemele cu durate scurte, ceea ce implică unele corective (mărirea concentrației de reactivi).

- Cutele de circulare mecanice se produc în operațiile de spălare continuă (spălarea după tratamentul alcalin, de exemplu), și sînt provocate de deformarea cămășilor de cauciuc a cilindrilor de cauciuc a cilindrilor trăgători, sau de la stoarerea intermediară.

La tratarea articolelor cu lățimi diferite rezultă modificări în diametrul cilindrilor (o modificare de 0,1 mm. în diametru corespunde unui defect de transport de 0,3 mm. pentru fiecare rotire a cilindrului. În acest fel se produc defecte, mai cu seamă la țesăturile mixte poliester/bumbac sau bumbac 100%, neelastice.

Se mai adaugă și faptul că la intrarea în mașina de spălat, țesătura este preluată dintr-un sistem de depunere fără tensiionare și cu trecere de la temperatura de 100°C temperatura din aburitor, în mașina de spălat mai rece.

- Cutele marcate de inegalitățile agenților chimici se produc, de exemplu, în condițiile următoare:

Materialul imbibat cu soluție de hidroxid de sodiu, trecut în aburitor, este încălzit prin condensare și în acest fel, apa de condensare micșorează concentrația de chimicale la suprafața materialului. Materialul depus în pipă ar trebui să aibă temperatură constantă, în toate secțiunile acesteia. Dar intervin fluctuațiile aburului. Deși acesta ar trebui să păstreze

tot timpul calitățile aburului saturat, se poate produce supraîncălzirea lui, din cauza variațiilor de consum pe întreaga instalație. Aburul supraîncălzit extrage umiditatea din liziere și porțiunile învecinate, temperatura în aceste locuri scade. Intervine un efect „sugativă”, umiditatea, inclusiv substanțele solvite din mijlocul țesăturii, difuzează spre liziere. Se schimbă astfel condițiile reacției din interiorul pachetului de material, față de cele de la liziere, și apar astfel defecte sub formă de dungi, și pe suprafețe neregulate limitate. Aceste defecte se pot reflecta, de exemplu, în capacitatea de sorbție diferită a coloranților, la vopsirea ulterioară. În plus, diferențele în concentrația de alcalii pe diferite porțiuni ale țesăturii, pot genera, la o spălare ulterioară necorespunzătoare și neuniformități de vopsire, pe suprafețe cu diferențe de pH.

Au fost cercetate și observate și alte aspecte ale generării cutelor și în general a defectelor. De exemplu, tratarea alcalină a țesăturilor nedescleiate sau neuniform descleiate poate deveni insuficientă și, respectiv, defectuasă, datorită faptului că parte din flota alcalină de impregnare servește la umflarea încleierii (sau a restului de încleiere) și rămâne insuficientă ca apă de transport în fibră. Rezultă pentru materialul fibros umflări neegale, generatoare ulterior și de cute de circulare.

Si alte cercetări au stabilit că pentru sistemele de depunere, o cantitate mare de flotă reținută la imbibare cu NaOH, asigură obținerea unei insensibilizări crescute în timpul procesului de umflare, dacă în conducerea în stare tensionată, umflarea se produce la temperatura maximă de reacție, înainte de depunerea pe bandă sau pipă.

În concluzie, se pot uni punctele de vedere ale tehnologiei chimice și ale tehnicii utilajelor și schița următoarele aspecte, în vederea evitării formării cutelor:

- Folosirea consecventă a tehnicii continue;
- Introducerea de sisteme de albire în lățime, care să permită, cel puțin în faza de umflare, tensionarea țesăturii;
- Asigurarea de condiții pentru obținerea, la fibrele celulozice, a unei umflări avansate și uniforme;
- Evitarea riguroasă a dezhidratărilor locale, în timpul întregului proces de pregătire.

Capitolul 3 - PREGATIREA MATERIALELOR TIP IN

Domeniul clasic de folosire a fibrelor de in, îl constituie țesăturile pentru îmbrăcăminte, de lenjerie, țesături decorative, cu o mare valoare estetică. Acest domeniu corespunde valorii înalte de întrebuințare a inului, datorită caracteristicilor sale pozitive ca: luciu, tuseu plăcut, proprietăți igienice și mai ales, gradul mare de higroscopicitate și de rezistență, alături de capacitatea mică de întindere și de contracție.

3.1. Structura și proprietățile fibrei de in

Atât pentru pregătirea mecanică, cât și pentru cea chimică, un rol important îl joacă structura specifică a acestor fibre.

În comparație cu structura moleculară a fibrei de bumbac la fibra de in se întâlnesc formațiuni pluricelulare. În cadrul operației de extragere a fibrei, prin care se urmărește să se ajungă la fibre de in filabile, trebuie menținut intact mănunchiul de fibre.

Construcția schematică a fibrelor de in este redată în figura 3.1.

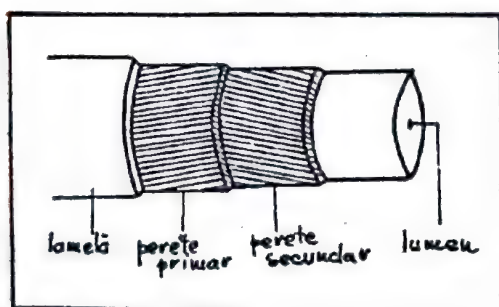


Fig. 3.1 - Alcătuirea morfologică a fibrei de in.

Stratul exterior al fibrei este constituit dintr-o lamelă, prin intermediul căreia fibrele singulare sînt lipite unele față de altele. Sub lamelă se găsește peretele primar, care are o înclinație de 10° față de axa fibrei. Urmează apoi peretele secundar, înclinat mai puțin (5° față de axa fibrei), și continuă cu peretele terțiar și lumenul.

Stratificarea fibrei poate fi observată în secțiune transversală, în fig. 3.2 (a și b)

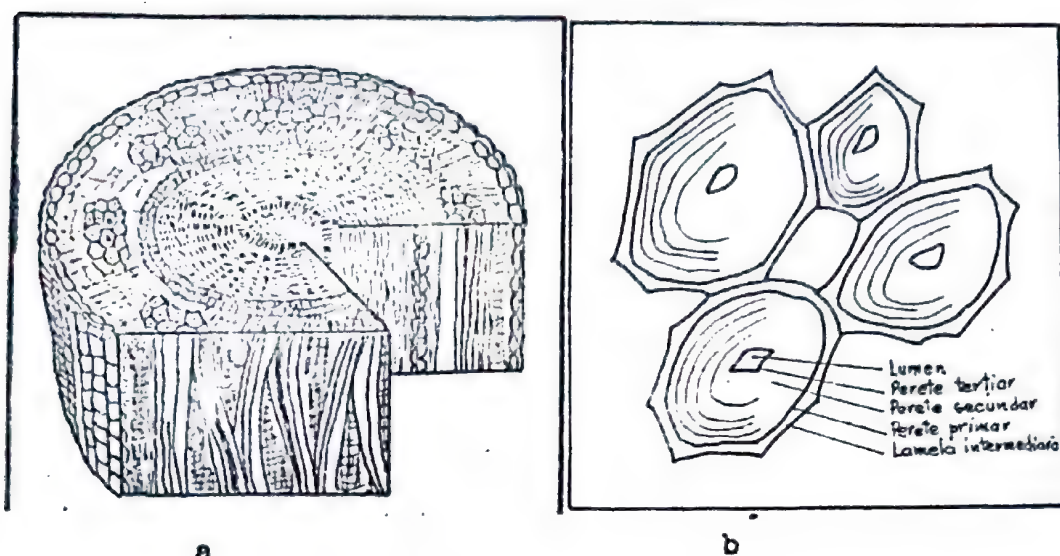


Fig. 3.2 - Secțiune transversală:

a) - prin tulpină

b) - prin mănunchi de fibrile

Din exterior spre interior se observă aceste straturi, cum și forma tipic poligonală a fibrelor individuale.

Fibra individuală din mănunchi este întinsă, netedă și lucioasă, fără răsucituri și se termină în ambele sensuri cu două capete ascuțite închise.

Compoziția aproximativă a fibrelor de in, este redată în fig. 3.3.

Celuloză 71,3 %	
Hemiceluloză 18,5 %	
Lignină 22 %	
Pectine 2,0 %	
Ceruri 1,7 %	esterii acidului palmitic și alcooli alifatici superiori
Diferite alte substanțe 6,3 %	coloranți, clorofile, xantofile, compuși azotici, ioni neorganici

Fig. 3 3. - Însoțitorii necelulozici ai fibrei de in.

Proporția mare de hemiceluloză formează împreună cu lignina o substanță amorfă, cauciucosă, de liere a diferitelor celule individuale. Pectinele se află în peretele celular, sub formă de săruri de calciu și magneziu. Cerurile, precum și așa numiții purtători de culoare, ca de exemplu: clorofila, carotina etc., se găsesc cel mai mult în epidermă.

Inul curățat se comportă ca o celuloză aproape pură. Impurificarea celulozei cu substanțele incrustante crește rapid după coacerea semințelor.

Fibra elementară de in este mai rezistentă față de agenții chimici decât bumbacul. Spre deosebire însă de acesta, inul conține lignină, ceruri, grăsimi și substanțe pectice, în cantitate mult mai mare. Ele se dizolvă parțial la o fierbere în apă și aproape complet în baie alcalină, dar spre deosebire de bumbac, ele nu se elimină total. O eliminare totală, ar însemna trecerea inului în fibrile elementare, cu pierderea caracterelor sale specifice (fenomenul de „cotonizare” 7).

Cerurile și grăsimile măresc suplețea, elasticitatea și capacitatea de filare a inului. De multe ori, fibrele lipsite de un conținut de ceruri corespunzător prezintă higroscopicitate mai mică și indică faptul că tulpina din care au provenit a fost supratopită.

Finețea fibrelor determină în foarte mare măsură, calitatea articolelor care se realizează din ele. Capacitatea de acoperire crește cu finețea fibrei. Cu cât un fir de o finețea oarecare, are în secțiunea lui transversală un număr mai mare de fibre, cu atât rezistența lui este mai mare.

Sarcina de rupere a fibrei de in este sensibil influențată de umiditate: ea crește până la o umiditate de 35%, după care însă, scade treptat.

Intr-o măsură oarecare, sarcina de rupere a fibrelor determină calitatea produselor și comportarea lor la anumite procese de prelucrare. Deci, comportarea fibrelor în stare udă este un factor hotărâtor, atât, atât în ceea ce privește tratamentele la care acestea sînt supuse în finisare, cât și la folosirea articolelor finite.

Alungirea fibrelor în funcție de sarcina aplicată este determinată de lungimea ei, forma și orientarea lanțului macromolecular, cum și de energia și numărul legăturilor dintre lan-

țuri în zona orientată. Zona neorientată a fibrelor joacă un rol important în comportarea elastică a fibrelor.

În general se remarcă faptul că inul prezintă o alungire mică la rupere, deoarece moleculele lungi, puternic orientate, nu au posibilități de alunecare.

Aceasta explică și de ce fibrele celulozice native sînt mai rigide de cît celelalte fibre, datorită forțelor intermoleculare puternice (legături de hidrogen), care determină rezistență mare și elasticitate redusă.

3.2. - Bazele tehnologiei clasice de curățire -albire a materialelor din in

Procedeele de curățire și albire pentru materialele din in (fibre, fire și țesături) diferă în unele aspecte de acelea folosite pentru materialele din bumbac. Caracterul specific al tratamentelor de curățire și albire pentru in este determinat pe de o parte de conținutul mai mare de însoțitori ai celulozei (ceruri, pectine, albuminoide și lignină) iar pe de altă parte de sensibilitatea mănunchiului de fibre elementare la acțiunea alcaliilor, acizilor și oxidanților.

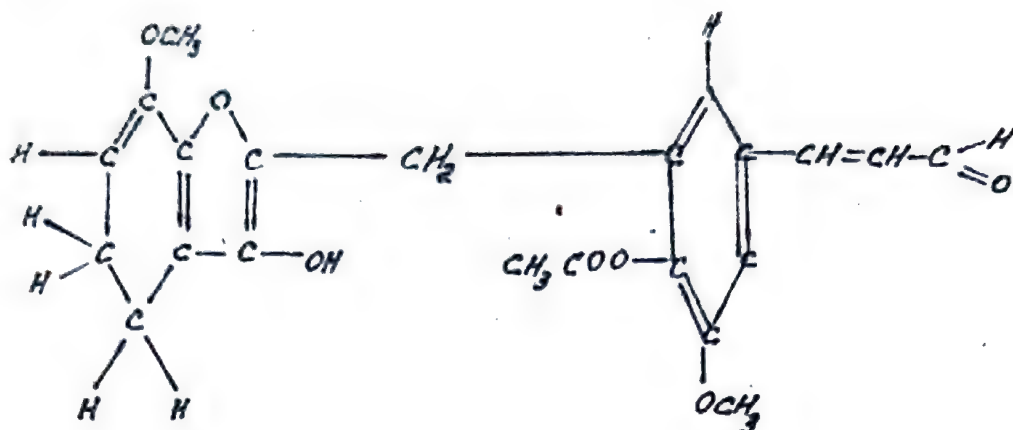
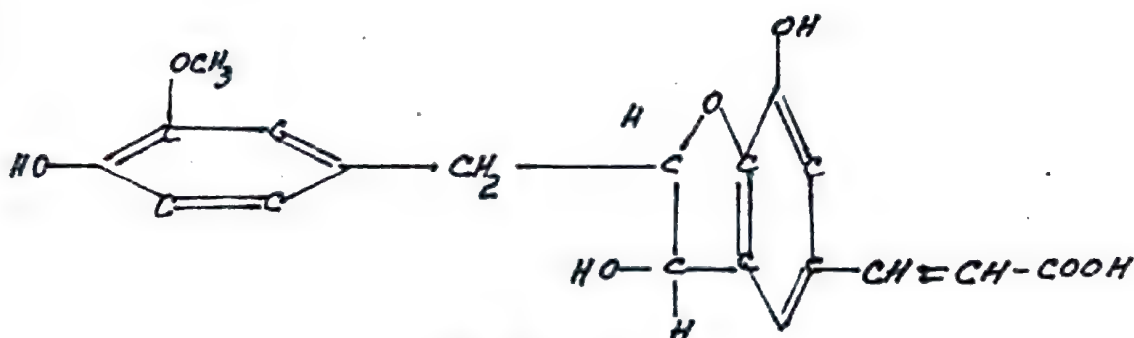
Cercetări microscopice au indicat că fibra este influențată diferit, în funcție de tratamentele preliminare de curățire și albire. În urma acestora apare o schimbare structurală, mai mult sau mai puțin evidentă, dar importantă pentru proprietățile finale. Chiar fibra individuală din mănunchi este influențată, deși într-o măsură mai mică.

Cel mai important pentru curățirea și albirea inului, este procesul de degradare chimică a ligninei (care apare ca însoțitor natural), proces dependent de cantitatea acesteia, dar ținînd seama de varietatea mare a structurilor ligninei, se poate afirma că degradarea ligninei modificate biologic în procesul de topire, depinde și de calitatea ei.

Reacțiile de degradare se pot raporta la:

- α lignină sau acrolein - lignină;
- β lignină sau carboxi - lignină.

După formulările lui Freudenberg - Klason, alăturat se redă schemele celor două tipuri de lignină, din care se poate deduce modul de reacție a acestora:

 α lignină β lignină

În toate cazurile, după tratamentele preliminare de curățire albire, contururile poligonale ale fibrelor se estompează, ele devin mai puțin desăvârșite. Cauza acestei deformări trebuie căutată în umflarea la care fibrele sînt supuse în timpul acestor procese.

3.2.1 - Tratamentele de curățire - alcaline

Sensibilitatea specifică inului determină alegerea de condiții mai puțin energice, în primul rînd pentru tratamentul alcalin, fierberea. În procedeele clasice, concentrația de alcalii nu depășește 10 g/l, iar temperatura este de regulă 100°C, uneori ceva mai mare.

În tehnologia clasică, în autoclava de tratare alcalină, presiunea va fi deci mai mică.

Față de conținutul mare de impurități, desigur, prin acest tratament, nu se poate obține obiectivul îndepărtării com-

plete a acestora. Dealtfel în practică nici nu se urmărește îndepărtarea totală a impurităților necelulozice care este de regulă realizată cu prețul degradării celulozei. După caz se socotește suficientă îndepărtarea unei anumite proporții de impurități.

O albire „completă” poate fi soldată cu o pierdere totală în greutate de 25 -30%. În această cifră, pe lângă impuritățile necelulozice intră și o anumită cantitate de celuloză.

Cercetările actuale, la nivel mondial, sînt conduse în vederea verificării acțiunii unei serii de substanțe chimice care produc descompunerea și eliminarea substanțelor necelulozice din masa de fibre supuse prelucrării, alături de menajarea avansată a integrității celulozei.

Dintre aceste substanțe, au fost selecționate și experimentate: hidroxidul de sodiu, sulfura de sodiu, carbonatul de sodiu și bisulfitul de sodiu.

- Acțiunea hidroxidului de sodiu și a carbonatului de sodiu

Fenomenele care se produc în timpul tratării fibrelor celulozice cu soluții alcaline sînt discutate pe larg în literatura care se referă la tratarea fibrelor liberiene, precum și la literatura din domeniul chimiei lemnului și tehnologiei hîrtiei.

Aastă tratare produce dizolvarea hemicelulozei și pectinei, separarea grupelor acetilice și formilice, separarea grupelor finale de reducere, iar în timpul degomării, în soluțiile care conțin substanțe de oxidare, are loc și oxidarea și degradarea hidraților de carbon oxidați.

O importantă parte de lignină trece în alcalilignină solubilă. Concentrația mărită de soluție alcalină (conform unor autori, chiar de 6% pentru soluțiile de hidroxid de sodiu), determină procesul de mercerizare, care atrage după sine modificarea rețelei cristaline și scăderea gradului de orientare și de cristalizare a fibrelor.

Domeniul acestor modificări se poate parțial limita de rezistența ligninei din fibre, la acțiunea soluțiilor alcaline. Unii cercetători consideră că lignina poate chiar să formeze legături chimice cu macromoleculele celulozei, care duc la formarea unei structuri reticulare. Un astfel de sistem, care mărește rezistența fibrei la acțiunea soluțiilor alcaline, are o oarecare influență asupra stabilității structurii naturale.

Tratarea cu soluții alcaline duce la modificarea unei serii de proprietăți fizice și chimice ale fibrelor, în funcție de concentrația soluției. Creșterea concentrației soluției de hidroxid de sodiu până la 17% influențează creșterea extracției compușilor necelulozici, depolimerizarea, modifică indicii structurii submicroscopice, care se manifestă, printre altele, prin modificarea cristalitelor, etc.

Tabelul 3.1 redă aceste modificări, în funcție de concentrația soluției de hidroxid de sodiu:

Tab. 3.1. - Influența concentrației soluției de NaOH asupra proprietăților fibrelor.

% hidroxid	Pierderi (%)	Solubilitatea %	Sorbția după 24 ore	Conținut celuloză, %	Birefringența	Accesibilitatea %	Individualizarea (Nm)	Rezistența la rupere	Unghi de în-doire
0	12,1	18,7	8,5	68,4	0,053	27,4	260	0,106 0,092	28,6
1	15,7	12,8	5,1	71,6	0,054	28,7	350	0,098 0,088	32,1
1,5	15,1	12,1	4,9	75,2	0,054	31,3	365	0,094 0,089	33,1
2	17,9	10,2	4,8	77,5	0,055	36,2	378	0,101 0,083	33,3
5	19,6	9,0	4,8	83,7	0,055	45,3	403	0,084 0,072	35,1
8	21,6	8,4	4,6	87,2	0,055	46,1	417	0,088 0,071	37,2
17	23,0	7,4	4,1	89,8	0,056	49,6	441	0,062 0,051	40,0

Intrucât, tratarea cu soluții de hidroxid de sodiu permite obținerea unei fibre bine curățate, dar caracterizate prin rigiditate mărită și proprietăți tehnologice inferioare, s-a cercetat influența și a altor produse care duc la îndepărtarea compușilor necelulozici din fibră.

- Acțiunea bisulfidului de sodiu Acțiunea bisulfidului în mediu alcalin și la temperatură ridicată, asupra fibrei, se manifestă prin transformarea ligninei în acizi lignosulfonici, solubili în soluții alcaline de hidroxid sau carbinat de sodiu. Prezența sulfidului de sodiu în baia de tratare, preîntâmpină

de asemenea, procesele de oxidare a celulozei în timpul degomării în mediu alcalin.

Rezultatele obținute în urma cercetărilor indică eficiența introducerii sulfitului în baia de tratare alcalină. S-a stabilit că aceste băi se caracterizează prin capacitate mărită de delignificare, măresc individualizarea și birefrigența fibrelor și reduc solubilitatea fibrelor.

- Acțiunea sulfurii de sodiu Prezența sulfurii de sodiu în baia de tratare alcalină la cald, datorită reacțiilor de hidroliză (3.1 și 3.2), asigură un efect suplimentar, și anume, reducerea „vitezei de utilizare” a hidroxidului de sodiu. Prin hidroliză, ea eliberează lent hidroxidul de sodiu, care acționează în același sens, de curățire a fibrei.



În plus, sulfura de sodiu mărește gradul de delignificare, producând formarea grupelor sulfurice și bisulfurice, care în alcalii sînt supuse hidrolizei și deci degradării avansate a ligninei.

Din cercetările efectuate s-a constatat că valoarea optimă a adaosului de sulfură în baie este de cca. 16%, în raport cu cantitatea de hidroxid de sodiu. Mărind în continuare concentrația soluției de sulfură de sodiu, viteza de reacție rămîne neschimbată.

Folosirea concomitentă a sulfitului de sodiu și a sulfurii de sodiu, în baia de tratare alcalină, oferă rezultate superioare, ilustrate în tab. 3.2.

Tab. 3.2 - Indicii fibrelor de în tratate cu NaSO_3 și Na_2S (raport 1:1), la fierberea alcalină.

Na_2S + Na_2SO_3 g/l	Pierde- ri de greu- tate, %	Solubi- litate %,	Con- ținut ligni- nă, %	Biref. rigen- ța	Conți- ținut celulo- ză, %	Accesi- bilita- te, %	Rezis- tența N/tex	Indi- vidu- aliza- rea	Unghi de în- doi- rire
0	26,6	12,7	5,3	0,055	38,5	0,081	371	35,6	82,3
1	27,6	15,8	5,1	0,064	37,2	0,075	370	31,3	86,5

5	30,8	16,5	3,8	0,063	36,5	0,086	409	46,2	89,1
7	30,1	17,6	2,9	0,063	35,5	0,107	394	49,4	89,2
10	32,7	18,7	2,5	0,061	34,7	0,108	393	52,7	89,7

- Carbonatul de sodiu folosit în combinație cu hidroxidul de sodiu, pentru tratamentele preliminare de curățire a materialelor de in, asigură obținerea unor fibre cu rezistențe și individualizări bune, alături de un conținut ridicat de celuloză.

Principala dificultate care s-a ivit în timpul procesului de fierbere a unei partizi de fibre constă în asigurarea schimbului de lichid în mod continuu, pe întreaga masă a materiei prime supuse prelucrării.

La tratarea alcalină a unor partizi mari de fibre, se formează un strat exterior izolant, care îngreunează, sau chiar împiedică pătrunderea flotei în straturile interioare. Folosirea circulației forțate în baia de fierbere, nu rezolvă problema, deoarece, în acest caz, nu se obține o curgere uniformă a flotei prin întreaga masă, flota trece prin fibre, formând canale cu diametre mai mari sau mai mici.

Experiențele au arătat că fierberea uniformă se poate obține prin așezarea fibrelor în așa fel, încât la probele de masă de 50 -100 g să fie asigurată admisia liberă a lichidului, sau prin tratarea alcalină a fibrelor sub formă de bandă, transportată prin baie cu ajutorul unei serii de cilindri.

3.2.2 - Procedee de curățire alcalină - albire utilizate

Cu o singură fierbere în condițiile moderate, indicate mai sus, urmată de un tratament de albire cu hipoclorit, sau apă oxigenată, cu parametrii limitați de sensibilitatea celulozei, nu se poate însă realiza o curățire și albire satisfăcătoare. Se poate însă repeta un ciclu fierbere - albire, cu obținerea unor rezultate corespunzătoare mai bune, hidrofilia și grad de alb mai mari. În principiu se ajunge până la 4 cicluri de fierbere - albire, corespunzător unui grad de alb $4/4$ (la un singur ciclu fierbere-albire gradul de alb este $1/4$, la două cicluri $2/4$, la trei cicluri $3/4$).

Ciclurile de fierbere - albire, pot fi aplicate atât asupra liberului de in (fibre), cât și asupra firelor și țesături-

rilor.

Dintre procedeele utilizate curent în albirea materialelor de în și îndeosebi asupra țesăturilor, se menționează:

- Procedeul Bonnet, care cuprinde:

- o baie de enzime pectolitice
- o fierbere cu agent de udare și bisulfid de sodiu, la 100°C;
- o fierbere sub presiune cu agent de udare și bisulfid de sodiu;
- albire cu hipoclorit de sodiu și apă oxigenată, în mediu alcalin.

- Procedeul Korte este bazat pe atacul direct al lignopectinelor, prin acțiunea clorului în mediu acid. El se compune din:

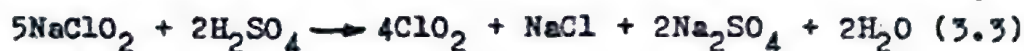
- o fierbere cu carbonat de sodiu;
- albire cu clor, la pH 5;
- spălare;
- albire cu hipoclorit de sodiu în mediu acid și eventual, cu clorit de sodiu.

- Procedeul Koslow, realizat din

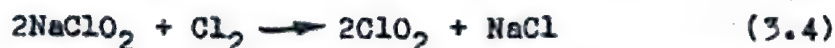
- fierbere alcalină
- tratament cu clorit de sodiu în mediu acid și eventual, albire cu apă oxigenată.

Folosirea cloritului de sodiu are marele avantaj al totalei lipse de reactivitate față de celuloză. În acest sens, el reprezintă un agent ideal, pentru fibrele de în.

Acțiunea de albire pentru fibrele de în, este datorată bioxidului de clor eliberat în mediu acid, cu pH mai mic ca 3, conform formulării:



Se poate obține un randament în bioxid de clor mai bun, dacă se folosește în baie un girator de clor:



Trebuie de menționat că folosirea cloritului de sodiu cu acțiune de albire prin bioxid de clor, se caracterizează prin pericolul toxicității și al corodării utilajului.

Aceste considerente au determinat căutarea procedeelor de albire cu clorit de sodiu în mediu neutru, sau slab acid,

cu folosire de inhibitori de formare a bioxidului de clor.

Din acest punct de vedere, socotim interesante cercetările care au urmărit stabilirea acțiunii diferențiate a cloriturului de sodiu și bioxidului de clor.

În acest sens s-a urmărit influența pH-ului băii de tratare cu clorit, exprimată prin pierderi în greutate; concentrația cloriturului folosit a fost de 2 și 5%, în condițiile:

- pH 3, realizat cu acid sulfuric și respectiv, azotic; acțiunea de albire este atribuită bioxidului de clor.

- pH 4,5 - 5, în mediu de acid acetic; acțiunea preponderentă revine cloriturului.

Rezultatele, exprimate în pierderi procentuale sînt redate în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. - Pierderi în greutate (exprimate în procente), după albirea cu clorit de sodiu în mediu acid.

Concentrația NaOCl_2 (%)	Pierderi în greutate (în %), la		
	pH = 3, realizat cu H_2SO_4	pH = 3, realizat cu HNO_3	pH = 4,5-5 realizat cu CH_3COOH
2	8,06	7,00	5,70
5	8,50	10,60	5,80

Pierderile în greutate, referitoare la substratul celulozic, sînt mai mari în cazul agentului de albire - ClO_2 - eliberat în mediu puternic acid, realizat cu acizii sulfuric și azotic.

Prin folosirea cloriturului de sodiu, la un pH slab acid, se obține o manajare a fibrei, alături de un efect de curățire și albire optim.

Astfel, fig. 3.4 ilustrează modul de îndepărtare a impurităților fibrei de în, în funcție de concentrația cloriturului de sodiu.

Figura 3.5. redă indicii fizico-mecanici și degradarea fibrei tratate, în funcție de concentrația cloriturului

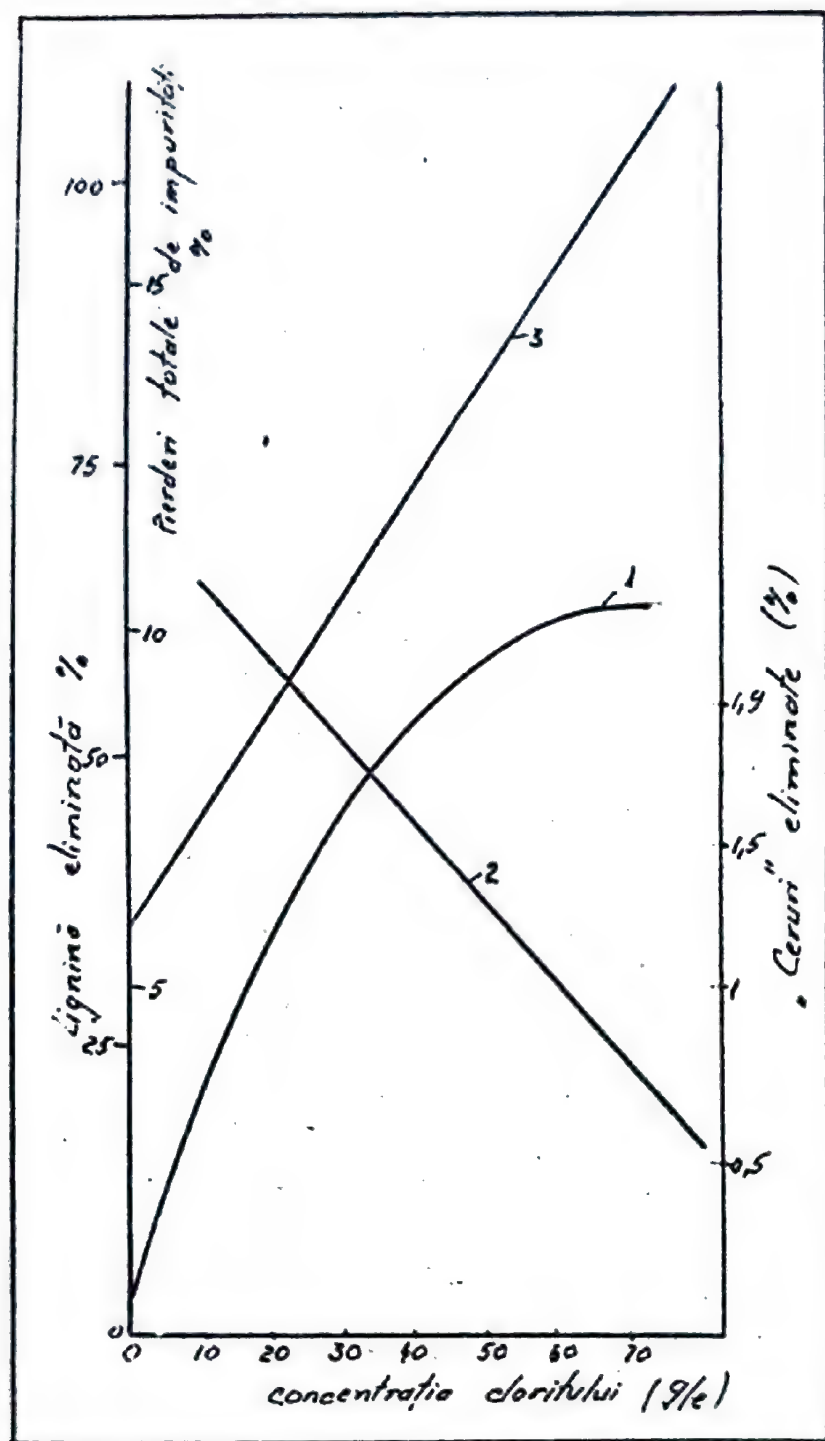


Fig. 3.4. - Influența concentrației de clorit a băii de albire, în procesul de eliminare a însoțitorilor necelulozici.
 1 - degradarea ligninei; 2 - eliminarea cerurilor
 3 - pierderile totale de impurități.

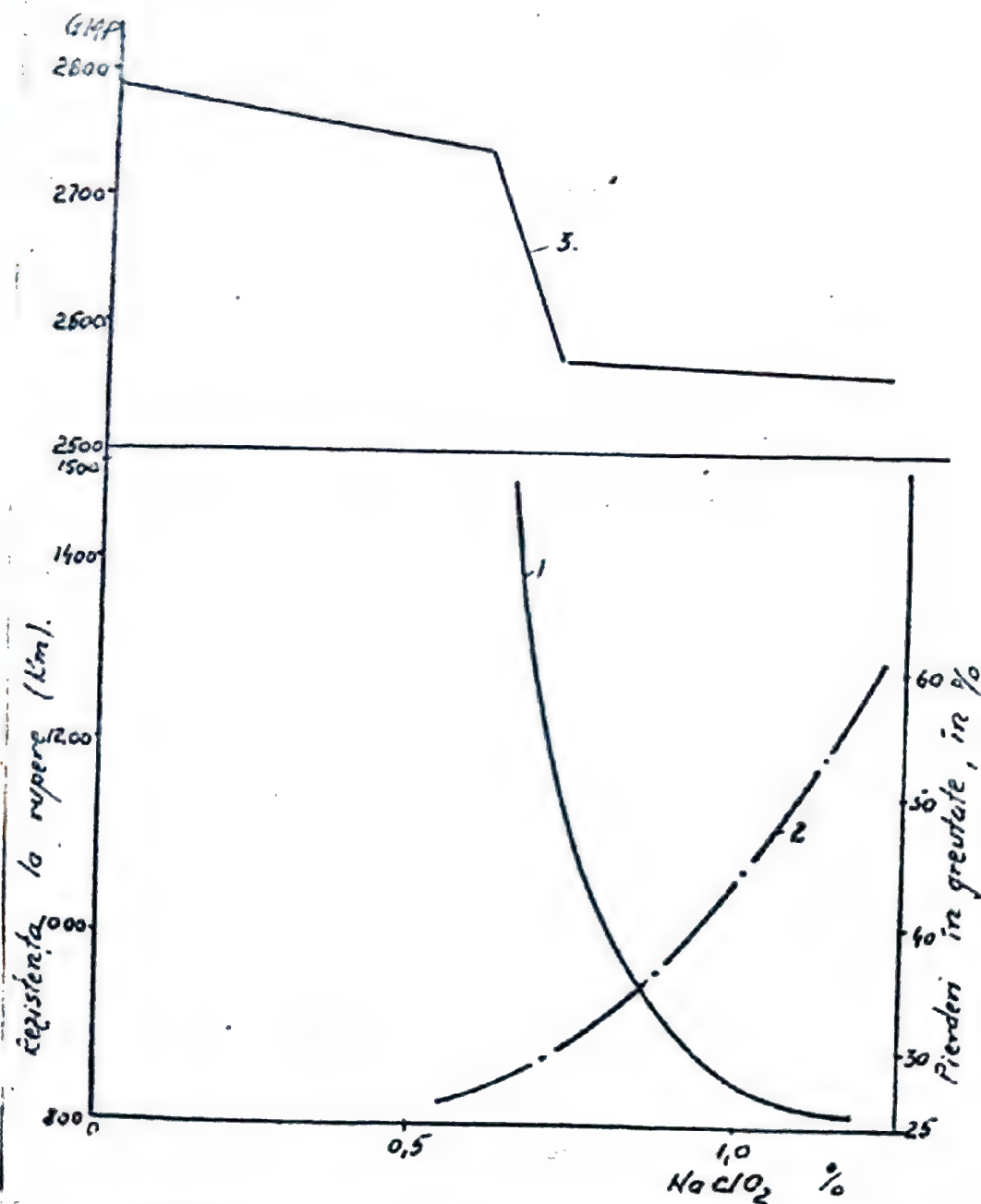


Fig. 3.5 - Influența concentrației de clorit în baia de albire, asupra unor indici ai fibrei.
 1 - Variația rezistenței la rupere; 2 - Evoluția pierderilor în greutate; 3 - Dependența gradului de polimerizare.

- Procedee de albire, urmate de tratament alcalin

Plecându-se de la premiza că orice procedeu de curăţire a materialelor textile se bazează pe umflarea fibrelor, se consideră că fibrele de in celulozice suferă o umflare reversibilă în lichidele polare, fără ca această transformare să aibă drept consecinţă, o contracţie sensibilă a fibrei.

Fibrele de in se comportă într-o manieră diferită la umflare, după cum au fost în prealabil, hidrolizate sau oxidate. Acizii exercită o acţiune preferenţială asupra membranelor peretilor secundari. Fibra oxidată, din contra, se umflă mai puternic, de cât fibra naturală.

Aceste observaţii îşi găsesc confirmarea şi în procesul industrial de tratare chimică. Intrădevar, se observă întotdeauna o pierdere de presiune a băii de circulaţie, după trecerea prin materialul textil. Această pierdere este cu 67% mai mare pentru băile bazice, faţă de cele acide şi dacă aceste două tipuri de băi sînt alternate, pierderile de presiune observate, sînt în raportul aproximativ de 5/3.

Dintre tratamentele cu clorit de sodiu urmat de tratament alcalin, cel mai extins este procedeeul A.T.P.U.L, care constă în tratarea materialului cu clorit de sodiu la pH acid (3), la temperaturi mai mici de 50°C, pînă la epuizarea ClO_2 -ului, după care urmează o fierbere alcalină cu Na_2CO_3 la temperatura de 90°C, timp de o oră.

Această succesiune de operaţii se bazează pe următoarele considerente:

- Există o afinitate a cloritului de sodiu în mediu neutru, pentru materiile incrustante ale fibrei de in. Este deci posibil să se acţioneze progresiv şi uniform cu bioxid de clor în mediu acid, la temperaturi joase, chiar cu concentraţii mici de clorit de sodiu.

- Consumul de bioxid de clor este mai rapid şi degradarea substanţelor incrustante este mai omogenă.

- Acţiunea ulterioară în mediu alcalin este facilitată de degradarea preliminară a colorantului oxidat, ceea ce permite folosirea unei băi bazice de concentraţii mai mici şi la durate mai scurte.

Cînd tratamentul începe cu o fierbere alcalină, spălările materialului celulozic umflat, sînt dificile şi lungi.

La acestea se mai adaugă și faptul că aceste spălări trebuie să fie foarte riguroase, pentru a se elimina totalitatea pectatilor de sodiu formați. În caz contrar, când se trece la mediu acid, se produce o precipitare neuniformă a acidului pectic, în masa fibrei. Această redistribuire orientată a acidului pectic, duce la formarea de căi preferențiale de trecere a soluției și materialul rămâne pătat.

În concluzie, se poate afirma că pentru delignificare, este preferabilă succesiunea albire - tratament alcalin.

- Procedee combinate de albire. Procedeele combinate în două trepte clorit - apă oxigenată s-au extins, în special la albirea fibrelor liberiene. Astfel, pentru iută, s-au obținut rezultate bune, dacă albirea cu clorit a fost urmată de un tratament cu apă oxigenată, în condițiile: 0,5% apă oxigenată; pH 10; 80°C, timp de 30 min.

- Un procedeu interesant, util îndeosebi în albirea inului, a fost elaborat prin modificarea succesiunii de operații uzuale, și anume: tratare cu soluții alcaline fierbinți; spălare; albire cu hipoclorit; spălare și declorare; albire cu clorit; spălare; albire cu apă oxigenată; spălare. Această serie de opt operații, care implică un timp total de 8 ore și 30 minute, a putut fi redus la numai patru operații, cu un timp total de 5 ore și 30 minute.

- Această variantă se realizează, fără tratament alcalin preliminar, cu prima operație de albire hipoclorit - clorit, într-o singură baie, în două faze. Materialul este tratat cu o soluție de hipoclorit de 3 g Cl₂/l, la temperatura de 20°C și pH 11,5. În faza a doua, în aceeași baie, se adaugă cloritul de sodiu și se tratează în continuare materialul, timp de o oră și jumătate. pH-ul și temperatura băii de clorit pot fi modificate în funcție de durata tratamentului anterior cu hipoclorit. Se pot obține aceleași efecte de alb, la o durată a albirii cu hipoclorit de 30 minute cu subsecventă albire cu clorit la 55-65°C și pH 5,5, ca și la o durată a prealbirii cu hipoclorit de 60 min., soluția de clorit având pH-ul 4 și temperatura de 80°C. În cazul duratei mai mari a albirii cu hipoclorit, tratarea cu clorit necesită condiții mai energice, pH mai mic și temperatură mai mare, deoarece cantitatea de hipoclorit rezidual care activează albirea cu clorit, este mai mică.

După albirea cu hipoclorit - clorit urmează o spălare și apoi albirea cu apă oxigenată cu spălarea finală.

Cercetări în legătură cu procedeul menționat, au plecat de la un material de în cu grad de polimerizare mediu inițial, de 2480. După albirea normală cu opt operații menționate mai sus, gradul de alb a fost 79%, gradul mediu de polimerizare 1340, factorul de degradare 0,75 iar numărul metric a crescut de la 7,3 - 9,1.

După noul procedeu, elaborat în diverse variante, gradul de alb a variat între 78,2 și 80,6, gradul mediu de polimerizare între 1830 și 2065, factorul de degradare între 0,26 și 0,47, iar numărul metric între 8 și 8,8.

Principalele avantaje ale noului procedeu sînt:

- efectuarea albirii cu hipoclorit și clorit într-o singură baie;
- eliminarea tratamentului alcalin preliminar;
- utilizarea rațională a agenților de albire cu posibilitatea folosirii unei temperaturi reduse la albirea cu clorit;
- consum redus de agenți de albire și apă și reducerea timpului total.

Trebuie precizat însă că procedeul implică folosirea de aparate cu o bună circulație a flotei.

3.2.3. - Orientări actuale în pregătirea-albirea materialelor de în

Procedeele actuale de tratare preliminară și de albire uzuale pentru fibrele de în sînt complicate și neunitare. Motivul acestei situații se găsește în aceea că în industria de prelucrare a materialelor de în există două direcții deosebite:

După unii cercetători, extracția impurităților trebuie efectuată concomitent cu procesul de albire propriu-zis. În acest caz se combină tratarea alcalină cu albirea oxidativă. Materialul astfel tratat are un tugeu relativ moale, asemănător cu al bumbacului, corespunzător articolelor destinate ȣesături lor pentru îmbrăcăminte.

Alții consideră că tratamentul alcalin nu este necesar și că este suficientă o simplă albire oxidativă. Tugeul materi-

alului astfel tratat este aspru, ceea ce îl face corespunzător pentru decoratii, fețe de masă, etc. Dealtfel, un asemenea tușeu este considerat caracteristic pentru țesăturile de in.

Această grupare de tratamente, este redată schematic în figura 3.6.

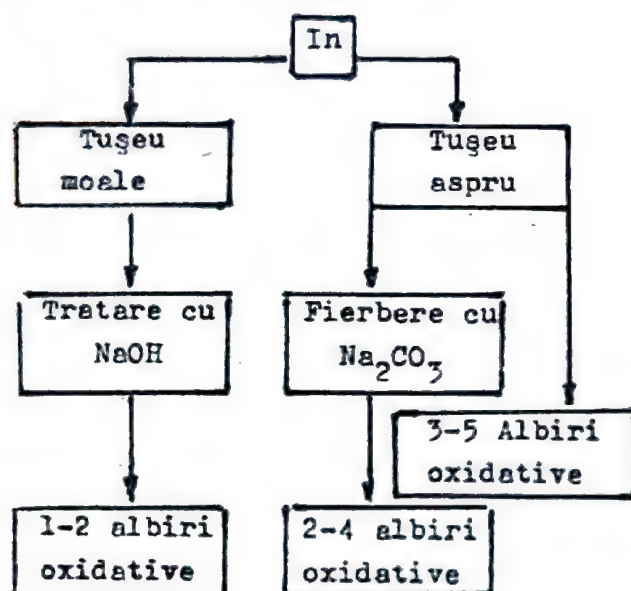


Fig. 3.6 - Tratarea preliminară și albirea materialelor de in, în condiții de fulardare - înfășurare (Pad-Roll).

3.2.3.1 - Modul de lucru pentru obținerea tușeului aspru

Desfășurarea procesului tehnologic este în mare măsură dependent de materialul de tratat.

Pentru obținerea unui grad de alb de 3/4 și 4/4 printr-un tratament alcalin cu carbonat de sodiu, se procedează conform schemei 3.7.

La aceste tratamente trebuie evitată folosirea substanțelor chimice care ar putea conferi materialului un tușeu moale. Astfel, acidularea poate fi executată după fiecare operație cu condiția unui control riguros al tușeului.

În cazul când se renunță la fierberea alcalină, fluxul tehnologic poate fi stabilit conform schemei din figura 3.8, utilizându-se procedeul Pad-Roll, J-box etc.

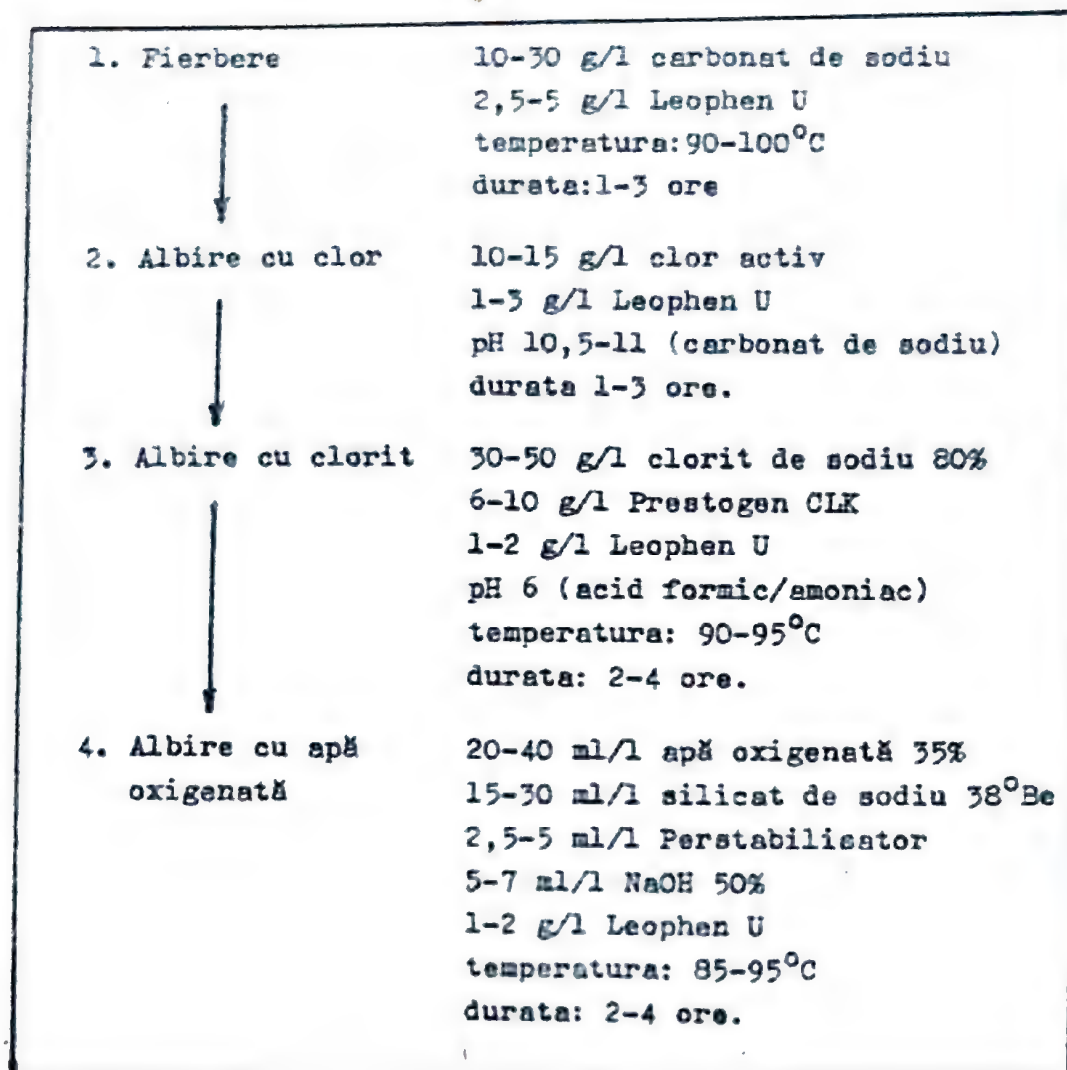


Fig. 3.7 - Tratarea preliminară și albirea materialelor de in, pentru obținerea tușeului aspru. Raport de flotă 1:1.

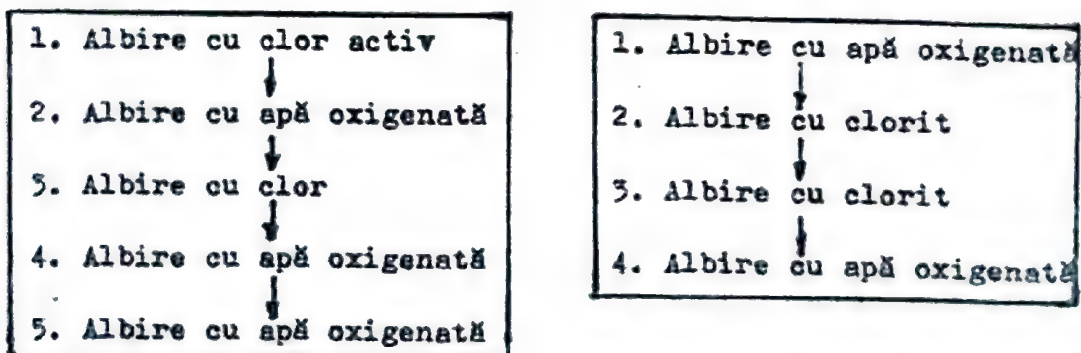


Fig. 3.8 - Tratarea preliminară și albirea inului cu tușeu aspru, fără fierberea alcalină.

3.2.3.2 - Modul de lucru pentru obținerea tugeului „moale”

Pentru un tugeu „moale” este necesar un tratament cu hidroxid de sodiu.

Cercetări recente au arătat că tratamentul folosit pînă acum, cu 10-30 ml/l NaOH 50% este încă departe de condițiile optime. Dacă se mențin condiții determinate, acest tratament asigură o în îndepărtare avansată a impurităților, ceea ce duce la un grad de alb înalt. În același timp, materialul se vopsește mai bine, este mai hidrofil și tugeul este mai moale.

Pentru îmbunătățirea tratamentului alcalin, se folosesc produse de tipul Lufibrol KB. Aceasta se datorește influenței Lufibrolului, datorită conținutului său de complexoni, asupra legăturilor dintre ioniile metalelor alcalino-pămîntoase și pectinele, care cu ajutorul hidroxidului de sodiu ajung într-o formă solubilă. Astfel, prin dispariția pectinelor, gradul de umflare crește, materialul devenind mai accesibil pentru albirea ulterioară.

De asemenea, s-a constatat că pentru obținerea unor rezultate satisfăcătoare, concentrația hidroxidului de sodiu trebuie mărită. În acest caz, însă apare pericolul formării oxice-lulozelor. Întrucît produsul Lufibrol KB are o acțiune reductoare, prin folosirea sa se evită pericolul menționat. Gradul de alb astfel obținut este comparabil cu cel rezultat în urma unei albiri oxidative.

În figura 3.9 se prezintă gradul de alb al unei țesături de în, în funcție de cantitatea de alcali și de durata de tratare.

Se constată că o dată cu creșterea cantității de alcalii, gradul de alb se mărește vizibil. La 60 ml/l soluție alcalină 50% ceea ce corespunde la 4,2% hidroxid de sodiu, se obține un rezultat optim.

Referitor la durata de tratare, între 0,5 ore și o oră, precum și între două și trei ore, se remarcă o creștere vizibilă a gradului de alb. Prolungirea duratei de tratare peste trei ore, nu aduce îmbunătățiri esențiale.

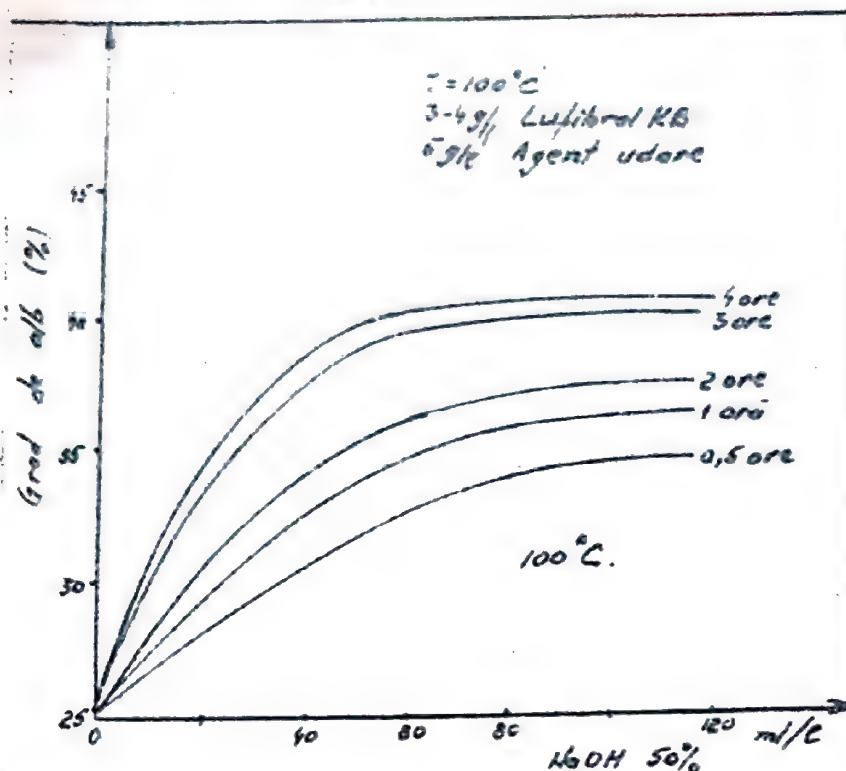


Fig. 3.9 - Gradul de alb în funcție de durată și de cantitatea de alcalii, în condiții Pad-Roll.

În ceea ce privește dependența gradului de alb de Lufibrol KB, aceasta este ilustrată în figura 3.10. De regulă rezultă că un adaos de 30 g/l Lufibrol KB, permite obținerea unui grad de alb optim, conform figurii 3.10.

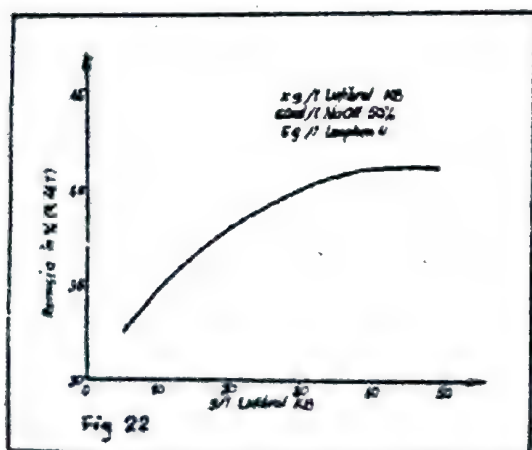


Fig. 2.10 - Influența adăosului de Lufibrol KB, asupra gradului de alb, în condiții Pad-Roll.

Datorită efectului de extracție, care este foarte puternic în cazul adăosului de Lufibrol KB în baia de tratament alcalin, rezultă că printr-o oxidare ulterioară, se va obține un grad de alb superior față de procedeele uzuale Fig.3.11

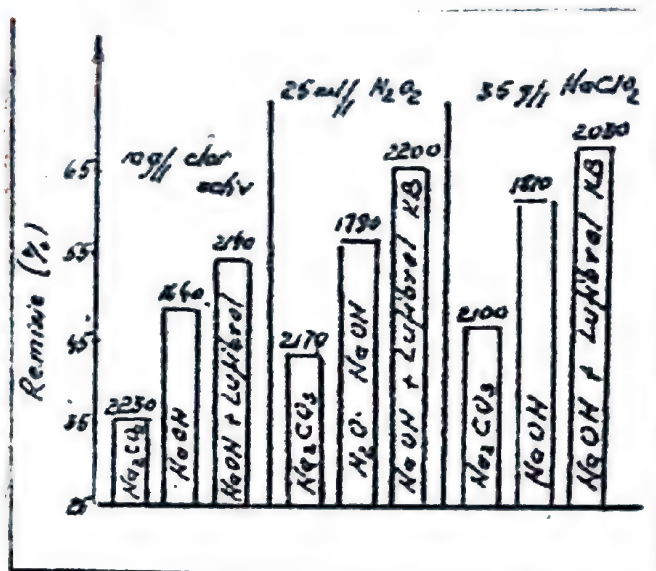


Fig. 3.11 - Efectul de alb obținut pe materialul pretratată în soluții alcaline, în condiții Pad-Roll (după prima treaptă de albire).

Din figură rezultă că prin folosirea de Lufibrol KB, după prima treaptă de albire, se realizează cel mai bun grad de alb. Prin fierberea de hidroxid de sodiu, comparativ cu aceia de carbonat de sodiu, se ajunge la un efect de alb cu cca. 7% mai mare.

Rezultate optime s-au obținut în cazul când albirea s-a efectuat cu clorit de sodiu, după tratarea prealabilă în soluție de NaOH și Lufibrol KB.

În ceea ce privește gradul de polimerizare (reprezentat prin cifrele de pe coloane), se observă că în cazul fierberii în soluție de NaOH, ele scad cu 200 - 500 unități. Pentru orientare, se consideră că gradul de polimerizare inițial a fost de 2.500 - 2.700.

Dacă se aplică o a doua treaptă de tratare oxidativă, se realizează un grad de alb, pentru varianta unei pretratări cu Lufibrol KB, de 3/4 - 4/4.

Capitolul 4 - FIXAREA MATERIALELOR DIN FIBRE CELULOZICE

4.1 - Efectele umflării asupra țesăturii; mecanis- mul contracției

În timpul trecerii țesăturii din stare uscată în stare udă, umflarea fibrei celulozice, care are drept consecințe creșterea diametrului și scăderea lungimii fibrei, declanșează contracția țesăturii. În această împrejurare se produce o scădere treptată a dimensiunilor țesăturii, fenomen care se petrece în domeniul elastic al alungirii fibrelor, în măsura în care tratamentul umed se desfășoară, pe cât posibil, fără tensionare.

Revenirea fibrei la lungimea sa inițială depinde de modul de asamblare a acesteia în fir sau țesătură, deci de structura țesăturii.

Dacă la udarea țesăturii, distanța dintre firele de bătătură se menține, drumul firului de urzeală va crește, din cauza umflării bătăturii.

Din punct de vedere energetic este totuși mai ușor pentru firele de bătătură să se apropie și astfel să se mențină lungimea inițială a firului de urzeală. Această mișcare corespunde cu contracția țesăturii.

O altă posibilitate ar fi aceea în care firele de urzeală sînt întinse. Dacă s-ar întimpla așa, ondulara firelor de bătătură ar trebui să crească considerabil. Din punct de vedere energetic acest lucru este dificil și ar introduce tensiuni în bătătură; astfel încît practic, în concordanță cu finețea fibrelor, cu modulul relativ, cu desimea și finețea firelor de urzeală și de bătătură, contracția este distribuită între cele două direcții, cu o creștere a ondulării în ambele sisteme de fire. S-a calculat că acest mecanism explică contracția la udare, de cca. 10% pentru țesăturile de bumbac; efectul este chiar mai mare pentru țesături de viscoză, de mare umflare.

Trebuie avut în vedere însă și ceea ce se întimplă, mai departe, în procesul de uscare.

Dacă structura inițială a țesăturii este stabilă la uscare, firul se va dezumfla și țesătura va reveni la dimensiunile sale originale, aceasta reprezentînd contracția reversibilă, în starea uscată și cea udă.

Mult mai frecvent însă starea originală a țesăturii, mai cu seamă dacă se pleacă de la țesătura crudă, are tensiuni importante în special în direcția urzelii. În acest caz, umflarea fibrelor declanșează un mecanism care permite relaxarea acestor tensiuni, cu formarea unei structuri a firelor de urzeală și bătătură mai puțin tensionată, mult mai ondulată.

4.1.1. - Relaxarea tensiunilor în țesătură

Este evident că considerarea umflării firelor în țesătură conduce inevitabil la problema relaxării lor în țesătură. Acest lucru provine din faptul că tensionarea țesăturii este datorată în mare măsură dezondulării firelor componente, în timp ce comportarea la umflare a acestora conduce inevitabil la ondularea lor.

Trebuie subliniat că deși tensionarea țesăturii rezultă din distorsiunea întregii structuri, totuși, în ultimă instanță, tensiunile sînt localizate în fibre individuale și ele trebuie îndepărtate din acestea.

La țesături ca și la fire există posibilitatea unei game largi de comportări la relaxare, care reflectă balanța dintre forțele de restabilire și frînele fricționale. Astfel, la o țesătură din fibre de mare extensibilitate și modul mic forțele aplicate în timpul prelucrării vor determina tensiuni mai mari în fibră. De asemenea, modulul mic și deci forța de restabilire mică ale unor asemenea fibre vor face improbabilă o relaxare totală într-un singur singur tratament umed.

O altă piedică pentru relaxarea ușoară a unei astfel de țesături o constituie blocarea structurii în stare udă, datorită umflării. Acest lucru determină, pe de o parte, transmiterea completă la fibră a forțelor aplicate în stare udă și, pe de altă parte, relaxarea mai dificilă a tensiunilor rezultate. Astfel, în practică, relaxarea completă a tensiunilor se produce progresiv, în primele spălări succesive (relativ puține). În timpul acestor prime spălări, umflarea și dezumflarea laterală, repetată a fibrelor, generează suficient spațiu în structura țesăturii pentru a ușura relaxarea.

Trebuie remarcat că pentru toate țesăturile există o relaxare inițială declanșată la prima udare la prelucrare din finisare. Aceasta este o relaxare complexă, în care factorii majori sînt relaxarea fibrelor tensionate și relaxarea țesăturii tensi-

onate, astfel încât să rezulte fire de urzeală și bățatură mai ondulate. Acest ultim efect este cel mai mare și este determinat de umflarea transversală a fibrelor.

Pentru un alt caz al fibrelor cu alungire redusă și modul mare, relaxarea tensiunilor este aproape completă la prima uscare. Modificările ulterioare ale dimensiunilor sînt minore și reflectă, în general, condițiile particulare ale experimentului. Astfel, dacă o țesătură este ucată în stare liberă, necălcată, ea va păstra structura formată în stare udă-umflată. Călcarea, totuși, va mări dimensiunile țesăturii prin îndepărtarea ondulării firelor, mai cu seamă dacă se folosește o acțiune de glisare. În acest caz, diferența între starea țesăturii udă și uscată liber, pe de o parte, și starea celei udă și călcate, pe de altă parte, reflectă dezvoltarea ondulării reversibile, din cauza umflării libere.

Pentru fibre cu alungire mare și cu modul mic, relaxarea este incompletă la primul stadiu de spălare-uscare și continuă la spălările următoare. Se produc deci relaxări întîrziate și se poate considera astfel o contracție progresivă.

Cercetările au arătat că efectul direct al umflării, care determină creșterea ondulării firului, precum și amplexarea și ușurința, vor depinde în mare măsură de structura țesăturii. Efectul contracției progresive este cu atât mai mare, cu cît țesătura este mai densă. Astfel, spațiile înguste dintre firele de urzeală și bățatură determină efecte de umflare - contracție progresive mai mari și invers, structuri mai deschise, mai afinate, vor desfășura aceste efecte într-un grad mai mic. Pe de altă parte, o creștere a fineței, o torsiune mai mare a firului și o densitate mai mare de fire, favorizează contracția progresivă.

Toți acești factori reduc mobilitatea fibrelor și fac relaxarea mai dificilă.

Revenind la influența alungirii și a modului asupra contracției, trebuie subliniat că aceasta se reflectă în procesele de finisare udă în felul următor: Cu cît modificarea lungimii fibrei pe unitate de forță este mai mare, cu atât deformarea este mai puternică. În esență, deformarea fibrei în rețeaua firului este determinată de caracteristicile curbei forță - alungire.

Solicitările de tensionare în operațiile de finisare, se răsfrâng desigur și asupra firului și țesăturii, rezultând astfel un complex de tensiuni latente, în toate treptele structurale ale țesăturii (fibră, fir țesătură).

Toate fibrele celulozice sînt deformate mai ușor în stare udă, de cît în stare uscată și acest lucru implică conducerea proceselor de finisare în stare udă cu tensionări minime.

În figura 4.1 sînt redată diagramele forță-alungire, în stare udă, pentru fibrele celulozice.

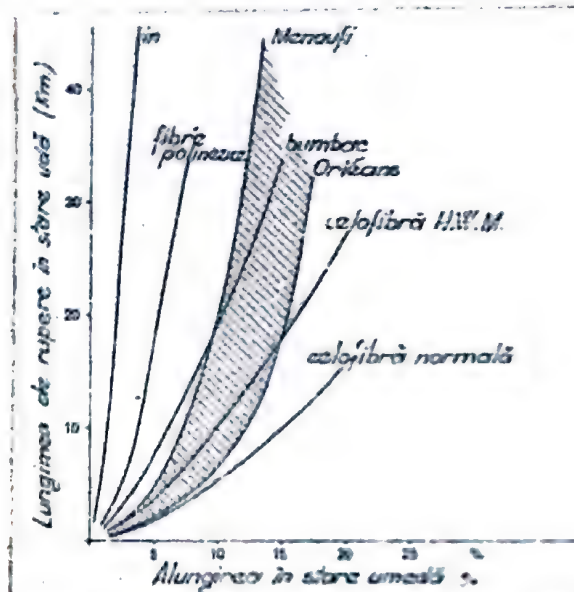


Fig. 4.1 - Diagrame forță - alungire, pentru diferite fibre

Diagramele indică că inul are cea mai mică deformabilitate pe unitate de forță.

Domeniile de alungire la bumbac corespund variațiilor calitative ale diferitelor sorturi. Pentru celofibră normală, curba are alura cea mai plată, ceea ce demonstrează că este fibra cea mai puțin deformabilă.

Celofibrele de tip modal, în special tipurile polinozice, dar și cele cu modul înalt în stare udă, prezintă modificări de lungime mai mici.

Plecînd de la țesătura crudă, se observă că contracția de suprafață a celofibrei este cu 9% mai mare de cît cea a bumbacului; contracția materialelor din fibre polinozice este apropiată de cea a bumbacului, iar a fibrelor cu modul înalt în stare udă se situează între bumbac și celofibră. (figura 4.2)

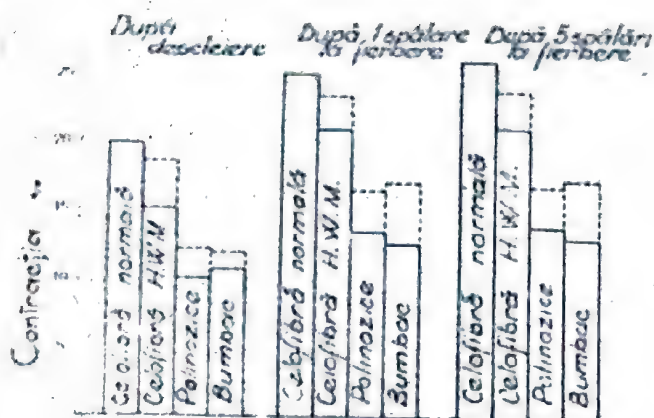


Fig. 4.2 - Contractii progresive, pentru țesături cu aceeași structură, dar din diferite fibre celulozice. (Contractiile se referă la suprafața țesăturilor.)

4.2. - Obiectivele și mecanismul fixării

În cadrul bumbacului, prin fixare se înțelege eliminarea tensiunilor latente din țesătură și atingerea unei stări de energie minimă pentru fiecare fibră din produs.

Tensiunile latente sînt responsabile pentru următoarele efecte nedorite:

- contracție;
- gîfonare după udare;
- deplasarea firelor în țesătură;
- rolarea lizierelor;
- rigidizarea (îndăsprirea) tușeului;
- revenirea din gîfonare redusă.

Tensiunile acumulate în fir și țesătură în operațiile de urzire, înclăiere, țesere și mai apoi în primele operații ude din finisare, se acumulează în cea mai mare parte la nivelul fibrei. Cel puțin la unele fibre, sub acțiunea forțelor de tensionare declanșate la umflare, se poate atinge punctul de rupere.

Influența umflării este importantă atît pentru acumularea energiei de tensionare, cît și pentru îndepărtarea ei. În apă, o fibră se umflă cu 25-40% și se contractă cu aproximativ 2%. Contractia țesăturii depinde de structura ei. Pentru o țesătură normală, o contracție de 10% se poate atribui umflării și eliminării tensiunilor latente.

Teoretic, contracția de umflare este aproape complet reversibilă, dar în practică forțele de frecțiune și posibilele de migrări de fibre, pot împiedica recuperarea totală a dimensiunilor.

nilor inițiale și acestea pot explica efectul de contracție. În plus, un grad mare de umflare poate deveni un factor inhibitor al unei relaxări eficiente a tensiunilor incluse în țesătură, din cauză că structura țesăturii devine blocată de umflare.

Ca o consecință, relaxarea se produce numai în timpul dezumflării la uscare, dar nu se poate conduce la obținerea unei structuri stabile a fibrei sau a țesăturii, în special atunci când diferite părți ale țesăturii sunt uscate neuniform.

În realitate, situația este și mai complicată deoarece în cazul când țesătura este comprimată, ca o consecință a umflării, acest lucru va asigura un transfer puternic al tensiunilor în țesătură, conducând la formarea unor tensiuni mai mari în timpul proceselor ude. În consecință, un obiectiv dorit trebuie să fie reducerea gradului de umflare în apă.

4.2.1. - Îndepărtarea tensiunilor

Tensiunile acumulate în țesătură sunt eliminate prin umflare în stare netensionată ceea ce determină în final, o contracție a țesăturii.

Gradul în care se produce eliminarea tensiunilor, depinde de o serie de factori, dintre care cei mai importanți sunt următorii:

- mărimea spațiului de care dispune fiecare fibră pentru a reveni la conformația cu tensiuni zero;

- severitatea relativă a condițiilor în care s-au introdus tensiunile, în comparație cu cele în care se face eliminarea lor. De exemplu, nu se pot îndepărta tensiuni produse în condițiile de umflare mari, prin condiții de umflare mai slabe.

4.2.2. - Mecanismul fixării

Dacă prin fixare se înțelege -la țesăturile celulozice - obținerea unei stabilități dimensionale, atunci mecanismul fixării poate fi formulat prin înlăturarea tensiunilor, prin ruperea legăturilor de hidrogen într-un proces de umflare și refacearea unor noi legături de hidrogen în forma relaxată a produsului textil în procesul de dezumflare.

Un agent puternic de umflare pentru bumbac este de fapt un „spărgător” al legăturilor de hidrogen. El atinge mai multe suprafețe și permite o realiniere mai amplă a structurii fibrei. Dacă fibra este supusă tensionării în timpul umflării, atunci structura ei se aranjează în conformitate cu această tensiune.

Dacă tensionarea este menținută în timpul dezumflării, această rearanjare este fixată prin refacerea unui număr mare de legături de hidrogen și de aceea, nu se pot îndepărta în întregime tensiunile înmagazinate.

În esență, dacă fibra este complet relaxată în prezența unui agent de umflare puternic, atunci tensiunile pot fi îndepărtate complet. Situația este în mare măsură analogă cu termofixarea fibrelor sintetice, unde se obține o „umflare” la temperaturi mai mari și o tensiune realizată la o temperatură mai mare, nu poate fi îndepărtată la o temperatură mai mică.

Metodele de realizare a fixării bumbacului, au la bază o contracție controlată prin:

- agenți de umflare (de exemplu mercerizarea);
- fixarea prin reticulare;
- ajustarea mecanică a structurii țesăturii.

4.3. - Fixarea cu agenți de umflare alcalini

4.3.1. -Mercerizarea clasică cu hidroxid de sodiu

În anul 1950, J.Kerker, considerat de englezi părintele chimiei textile, a brevetat trei agenți de umflare pentru bumbac sau în și anume: soluții de hidroxid de sodiu, de acid sulfuric și clorură de zinc.

Este cunoscut că dintre cei trei agenți menționați, hidroxidul de sodiu devenit curînd baza unuia dintre cele mai răspîndite tehnologii de finisare a bumbacului, este cel mai folosit agent de umflare pentru materialele celulozice.

În procesul de mercerizare, sub influența hidroxidului de sodiu concentrat, se produc modificări fizice și structurale, care conduc la îmbunătățirea sau apariția unor proprietăți ale materialelor.

Prin mercerizare, în fibrele de bumbac se produc cel puțin trei schimbări permanente în proprietățile acestora și anume:

- creșterea în diametru, sau umflarea permanentă;
- scurtarea în lungime (contracția), cînd mercerizarea se realizează fără tensiune;
- creșterea de zone amorfe în structura fină a fibrei, în detrimentul rețelei cristaline.

Schimbarea aceasta din urmă, cel puțin teoretic, dă naștere unor modificări importante în proprietățile fizice și chimice ale

fibrei, în special în ce privește alungirea și susceptibilitatea față de tratamentele de finisare în mediu umed. În general, la fibrele care conțin o proporție mai mare de zone amorfă - ca urmare a mercerizării - se constată o absorbție mai mare de colorant, apă, diferite soluții.

Utilizând tensionarea la mercerizare, se constată o tendință de a restringe contracția, umflarea și transformarea zonelor cristaline în zone amorfă. Totuși, se pare că în anumite condiții, dacă nu se aplică tensionarea, se obține o scădere maximă a gradului de cristalinitate, concomitent cu scăderea proprietăților tensionale ale fibrelor.

Dacă tratamentul cu hidroxid de sodiu - efectuat la nivel de cercetare fundamentală - asupra fibrelor arată îmbunătățirea însușirilor elastice și de rezistență, modificări reflectate în röntgenograme, mercerizarea industrială convențională, de peste 100 ani, are numai un efect de suprafață, reflectat în creșterea luciului, a devenit obiectivul urmărit în industrie. În subsidiar, se obține și o creștere a randamentului tinctorial.

În explicarea acestor modificări, trebuie considerat în primul rând faptul că sub acțiunea hidroxidului de sodiu, fibra de bumbac manifestă o puternică tendință de contractare, constatându-se la microscop, în același timp, o tendință de desrăsucire a ei.

Contractarea este de fapt rezultatul umflării fibrelor în soluții de hidroxid de sodiu, care pătrund nu numai în spațiile dintre mănunchiurile de fibrile, ci și în fibrilele elementare.

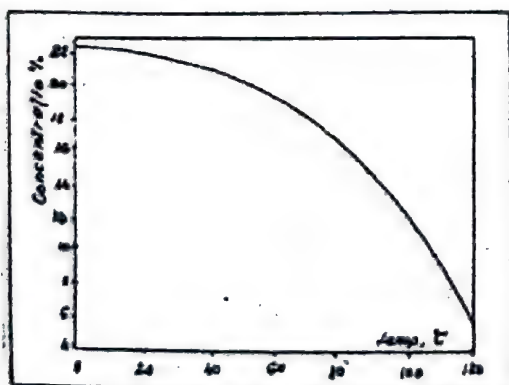


Fig. 4.3 - Contractia fibrei de bumbac, în soluții de hidroxid de sodiu 25%, la diferite temperaturi.

Tendința de contractare este împiedicată în mercerizare, de tensionare, aplicată fie în cursul contactului materialului textil cu hidroxidul, fie imediat după aceea. Atingerea scopului practic al mercerizării depinde de modul în care are loc umflarea fibrelor și de tensionarea la care este supusă fibra în timpul umflării, clătirii și uscării după mercerizare.

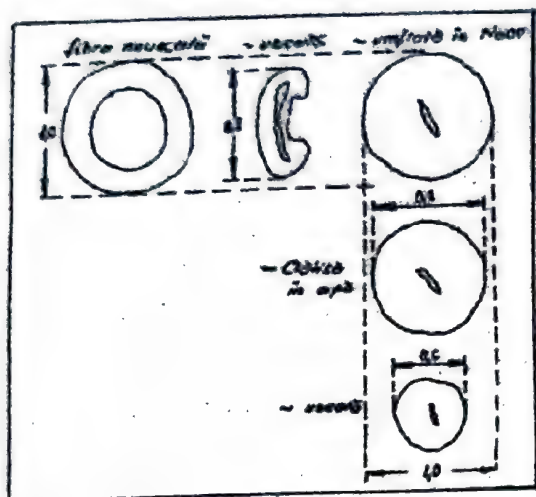


Fig. 4.4 - Schimbarea formei secțiunii transversale, în mercerizare

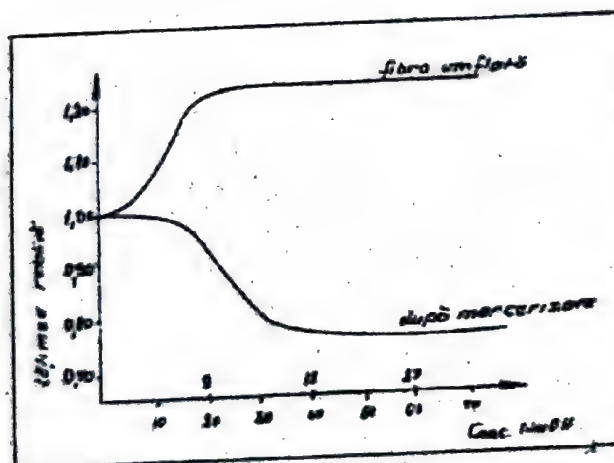


Fig. 4.5 - Variația diametrului relativ al fibrei de bumbac, sub influența soluției de hidroxid de sodiu.

Figurile 4.4 și 4.5 redau modificările care au loc în fibra de bumbac, începând cu fibra nativă (încă neuscată), până în mercerizare. Ele sînt însă relative, pentru că se referă la fibre coapte, cu peretele primar întreg. Fibrele mai puțin coapte su o formă mai plată după uscare și după mercerizare, nu devin total cilindrice.

Alături de gradul de maturitate și integritate a parete-

lui primar, cei mai importanți factori sînt gradul de tensionare al fibrei și temperatura soluției de tratare.

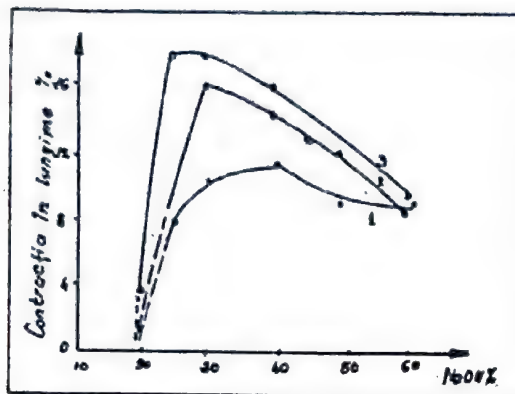


Fig. 4.6 - Influența tensi-onării asupra contracției longitudinale.

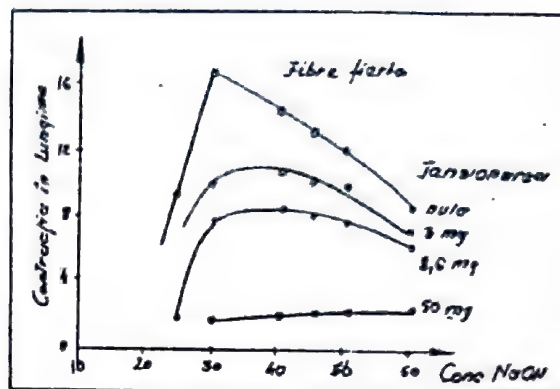


Fig. 4.7. - Acțiunea parametrilor de mercerizare, asupra contracției.

- 1 - fibră de bumbac crud
- 2 - fibră de bumbac fiert
- 3 - fibră de bumbac degradată fizic.

În mercerizare are loc, alături de micșorarea însemnată a torsionării fibrei, cu formarea secțiunii circulare mai netede și îngroșarea peretelui primar al fibrei. În urma acestor fenomene, efectul de luciu este mărit. Astfel, cu cât forma secțiunii fibrei este mai apropiată de un cerc, cu atât efectul de luciu este mai mare. S-a stabilit corelația dintre gradul de luciu și raportul diametrelor maxim și minim al secțiunilor transversale. Gradul de luciu crește cu cât acest raport este mai mic, apropiindu-se de valoarea 1.

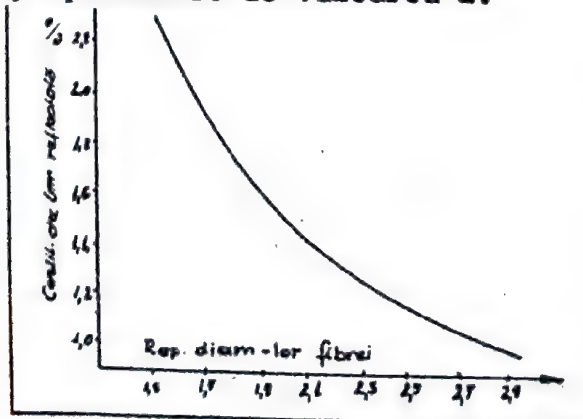


Fig. 4.8. - Variația luciului în funcție de raportul diametrelor fibrei.

Sub influența mercerizării, acest raport se micșorează în mare măsură și se mărește astfel intensitatea luminii reflectate, dar în același timp se modifică și calitatea luminii reflectate. Datorită îngroșării peretelui fibrei, se mărește drumul parcurs de lumină în aceasta și din această cauză, fibra mercerizată pare mai închisă la culoare de cât cea nemercerizată. Fenomenul este analog cazului unei soluții de colorant într-o capilară, caz în care colorația pare mai deschisă de cât în cazul în care se găsește într-un cilindru cu diametru mai mare.

În urma mercerizării se obține și creșterea rezistenței la rupere a fibrelor și firelor (până la 50%) și a țesăturilor (până la 15%). În cazul firelor și țesăturilor, acest efect este determinat de contracția fibrelor și a coeziunii mai mari dintre ele.

În cazul fibrelor, creșterea rezistenței la rupere nu poate fi explicată prin simple efecte de orientare moleculară. În timpul mercerizării se produce umflarea laterală și contracția longitudinală în fibrilele elementare cristaline din fibra de bumbac și această contracție rămâne chiar după tensionarea următoare, care îndreaptă spiralele și înlătură răsucirile. Astfel, în fibra tratată descrește orientarea la nivelul molecular, dar crește orientarea la nivel microfibrilar. De asemeni, trebuie luat în considerație faptul că rezistența fibrelor crude este influențată în mare măsură de dezordonarea care are loc la uscarea fibrei de bumbac. Măsură creșterii rezistenței la rupere este determinată de modul în care tratamentul cu hidroxid de sodiu poate înlătura aceste puncte de dezordine din fibră, produse la uscare. În această privință s-a stabilit că la sortimentele de bumbac cu rezistență inițială mai mare, creșterea acesteia a fost mai mică de cât în cazul fibrelor cu rezistență la rupere inițială mai mică.

În plus, mercerizarea provoacă pe lângă creșterea rezistenței la rupere, o uniformizare a rezistențelor fibrelor.

La mercerizarea cu tensionare, spre deosebire de cea fără tensionare, alungirea la rupere scade.

Din diagramele ilustrate în fig. 4.9 se observă că atât rezistența la rupere cât și alungirea sînt puternic influențate de concentrația și temperatura soluției de tratare. Valorile maxime ale acestor indici, se obțin la temperaturi de tratare de

8°C și de concentrații de hidroxid mai mari de 25%.

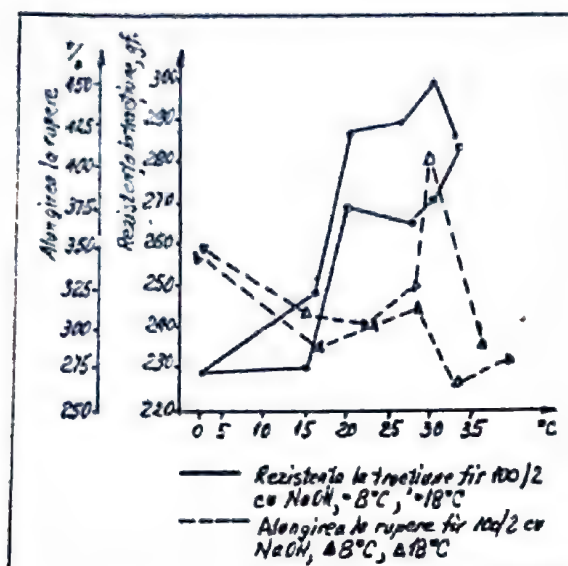


Fig. 4.9 - Influența concentrației soluției de hidroxid de sodiu asupra alungirii la rupere și rezistenței la tracțiune.

Decristalizarea fibrelor realizată de soluția de hidroxid de sodiu provoacă o creștere a reactivității și afinității față de coloranți. Îmbunătățirea acestor caracteristici prin mercerizare se datorește și măririi spațiilor intramoleculare ale celulozei native, care ușurează astfel pătrunderea moleculelor de colorant. În realizarea acestui obiectiv, un rol important revine concentrației de hidroxid de sodiu, cele mai bune rezultate obținându-se cu o soluție de 413 g/l (figura 4.10)

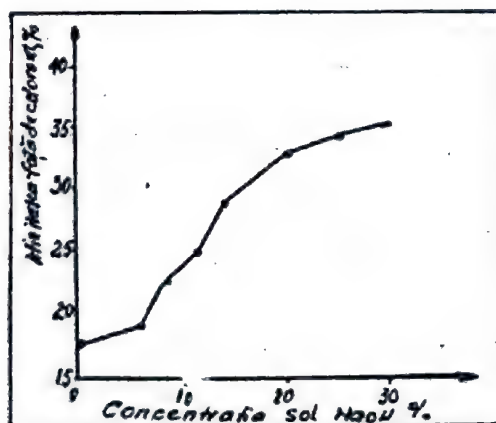


Fig. 4.10 - Corelația dintre afinitatea față de coloranți și concentrația soluției de NaOH.

Aceste concentrații optime pentru mărirea afinității față de coloranți, corespunde de asemenea și pentru obținerea luciului, a vioiciunii și intensității vopsirilor. În unele cazuri se tratează materialul textil cu hidroxid de sodiu, fără a se urmări

efectul de mercerizare, folosindu-se soluții concentrate, de 145 -190 g/l NaOH, rezultând astfel economii de coloranți, în valoare cantitativă de 15-40%, în funcție de intensitatea vopsirii.

Prin aplicarea tensionării în timpul tratării cu soluția de mercerizare, afinitatea față de coloranți scade.

În consecință, este necesar să se stabilească valoarea tensionării, pentru obținerea luciului și afinității față de coloranți, corespunzătoare materialului prelucrat.

De asemenea, afinitatea față de coloranți este puternic influențată de temperatura de uscare după mercerizare, conform fig.4.11

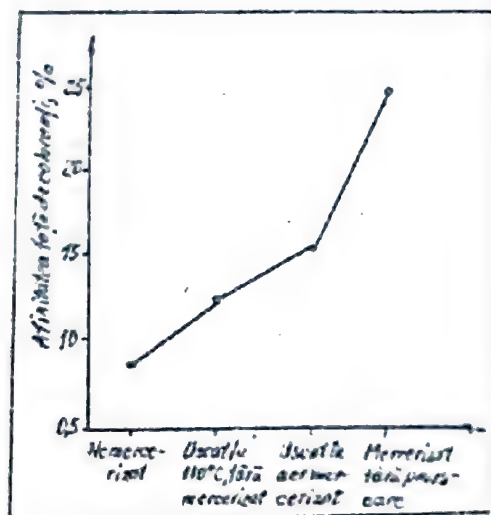


Fig. 4.11 - Influența uscării înainte de vopsire, asupra afinității față de coloranți.

Cu cât temperatura de uscare finală este mai ridicată, cu atât afinitatea față de coloranți este mai mică.

Deci, pentru îmbunătățirea acestei caracteristici, se recomandă vopsirea fără uscare intermediară.

Prin tratarea cu soluții concentrate de hidroxid de sodiu se obțin efecte pozitive și asupra vopsirii bumbacului mort, sau imatur.

4.3.1.2 - Considerații practice la mercerizarea clasică

În alegerea unui regim tehnologic optim pentru un caz dat - înțelegând un sort de bumbac - efectul poate fi urmărit prin influența parametrilor asupra mărimii contractării firelor sau țesăturilor și a gradului de luciu.

S-a stabilit că în procesul de mercerizare, din punctul de vedere al pătrunderii soluției de tratare, cei mai importanți

parametri sînt: viscozitatea soluției de tratare (η) - deci concentrația acesteia - gradul de umflare a fibrelor (Z), timpul (t) și tensionarea (S).

Din rezultatele experimentale s-a stabilit următoarea relație empirică:

$$P = 20 \frac{\eta Z^2}{t - 1} (\lg S - 1,16) \quad (4.1)$$

unde P este procentul de fire nemergerizate.

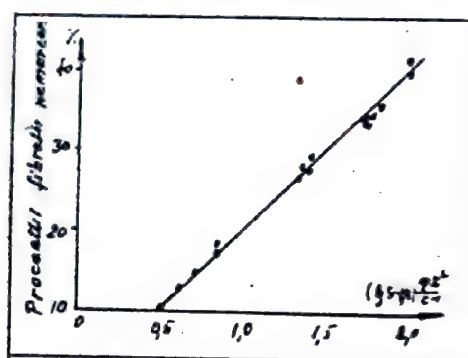


Fig. 4.12 - Variația procentului de fire nemergerizate, în funcție de parametrii procesului de mercerizare.

Deci, din punctul de vedere al pătrunderii reactivului de mercerizare în fibră, atât umflarea fibrelor, dar și viscozitatea soluției de mercerizare trebuie să fie minime. Durata tratamentului trebuie să fie suficient de mare, iar tensionarea puternică să fie evitată.

Viscozitatea soluției, cât și umflarea fibrelor pot fi micșorate prin ridicarea temperaturii, dar în acest mod, se influențează negativ asupra luciului.

Tratamentul cu substanță alcalină se desfășoară cu eliberare de căldură. Cu cât este mai concentrată soluția de NaOH, cu atât este mai mare cantitatea de căldură eliberată. De exemplu, la o concentrație de 5,04 NaOH se eliberează 12,96 cal/gram respectiv, la 18,14 % NaOH, se eliberează 30,56 cal/gram

Concentrația hidroxidului de sodiu la care se realizează gradul maxim de mercerizare (luciu și contractare maximă), are o valoare mică la o temperatură scăzută și crește la creșterea temperaturii. În consecință, cu cât temperatura este mai scăzută, cu atât este mai mare gradul de mercerizare, pentru orice concentrație dată, de hidroxid de sodiu.

Deci, în anumite limite, concentrația hidroxidului de

sodiu și temperatura pot acționa ca factori interșanșabili în producerea unor efecte de mercerizare comparabile, dacă nu chiar identice. Așa de exemplu, același efect se obține cu o soluție de 18 - 25% la 15 - 20°C, ca și cu o soluție de 12,5 - 16% la 2,2 - 8,8°C, sau cu o soluție de 6,5% la -10°C.

Considerând toate aceste aspecte, s-au stabilit următoarele valori pentru parametrii mercerizării: concentrații de 250 - 300 g/l NaOH, temperatura de 18 - 20°C, durata de 1-3 min. și tensionări de 3 - 5% față de lungimea inițială.

Trebuie considerat faptul că tensiunea superficială a soluțiilor de hidroxid de sodiu folosite în mercerizare este de 100 dyn/cm., față de 73 dyn/cm. a apei. Deci procesul de udare și de pătrundere, este mult îngreunat. Considerându-se și timpul scurt de mercerizare, este necesară adăugarea de agenți de udare în soluția de mercerizare.

Principial, este posibilă folosirea agenților tensioactivi insolubili, alături de un alt compus, care să faciliteze dispersarea lor în soluția alcalină (fenolii).

Astfel, un amestec de crezoli, ciclohexanoli și derivați glicolici, este cunoscut sub denumirea de Mercerol, Timerol.

Efectul auxiliarilor adăugați în soluția de mercerizare se poate evidenția prin observarea vitezei de contractare a firurilor, conform figurii 4.13.

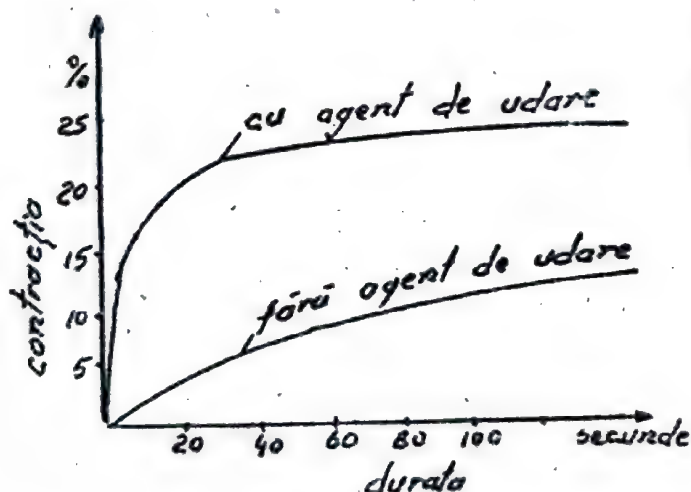


Fig. 4.13 - Contractia unui fir de bumbac in solutie de NaOH 300 g/l.

Pe de altă parte este utilă folosirea în mercerizare, a unor solvenți, care ușurează acțiunea hidroxidului, prin solvirea cerurilor bumbacului. Acțiunea hidrotropă a fenolilor se exercită și asupra acestor solvenți.

Mercerizarea materialelor poate fi efectuată în cadrul fluxului tehnologic, pe material crud, descleiat, tratat alcalin albit, vopsit, umed sau uscat.

Mercerizarea materialelor crude, în stare uscată, prezintă avantajele nediluării soluției de mercerizare și a renunțării la o spălare energetică finală, restul de alcalii rămase în material servind la tratamentul alcalin ulterior. Dezavantajul important constă în necesitatea folosirii unei cantități mari de produse de udare și în impurificarea rapidă a soluției de mercerizare. Procedeele se folosesc la mercerizarea firelor.

Orice tratament alcalin de curățire, preliminar mercerizării, atrage după sine o scădere a luciului. Acesta poate fi îmbunătățit însă, prin acidularea intermediară după fierbere.

Uscarea intermediară nu îmbunătățește luciul, el fiind similar cu cel obținut prin mercerizarea materialului în stare umedă. În acest caz este necesară o stoarcere preliminară temeinică, pentru asigurarea repartizării uniforme a umidității și deci a efectului de mercerizare și de asemeni, pentru prevenirea diluării și a încălzirii prin diluare, a soluției de lucru,

4.3.1.3. - Deficiențele procesului de mercerizare clasică.

Soluția de hidroxid de sodiu aplicată în condițiile clasice ale mercerizării, la temperaturi joase, este viscoasă și are o activitate de suprafață redusă.

Pe de altă parte, dacă mercerizarea se realizează pe materialele crude, deci hidrofobe, viteza mare de umflare a straturilor exterioare ale fibrei, conduce la împiedicarea pătrunderii uniforme a agentului în fibră și fibra este blocată.

De altfel și torsiunea firului și geometria țesăturii se opun la un efect de umflare uniform. În condițiile practice, nu este posibilă o contracție completă; în țesătură există mai puțin spațiu disponibil care să corespundă diametrului mărit al fibrei și să permită dezrăsucirea acestuia.

Efectiv, mercerizarea convențională contribuie la agravarea neuniformității structurale a fibrei, evidențiate și mai mult de tratamentele de finisare superioară ulterioare, și în acest fel se explică, de ce după procedeele convenționale, se obțin adesea rezistențe la abraziune mai mici de cât cele inițiale și de ce practica industrială a mercerizării s-a resemnat

numai la obținerea efectelor de suprafață.

4.3.2. - Mercerizarea fără tensionare

În ultimul deceniu se constată o reluare a cercetărilor asupra condițiilor optime de mercerizare, astfel încât operația realizată industrial să permită obținerea unui suport mai potrivit.

Se pleacă de la cele observate în cercetarea fundamentală, care arată că la tratarea cu hidroxid de sodiu, prin umflare, fibra atinge diametrul pe care l-a avut în capsula încă nedeschisă. Mai intervine o umflare interioară, care face să dispară lumenul. Se pare că această umflare intensă suprimă cea mai mare parte din perturbațiile provocate prin colapsul fibrei uscate și obținerea unei mercerizări uniforme, pentru obținerea unei stabilități dimensionale a țesăturii.

Din analizele roentgenografice se deduce că în lipsa tensionării, pe măsură ce crește gradul de mercerizare al fibrei celulozice, crește și gradul de rearanjare intermicelară a lanțurilor macromoleculare celulozice, scade orientarea acestora scade gradul de cristalinitate și această scădere este însoțită de o tendință mare de absorbție a apei și a coloranților, de către fibră.

Datorită acestor fenomene, procesul este folosit în deosebi pentru mărirea capacității de absorbție a coloranților, fie pentru obținerea unei țesături mai dense, în urma contractării.

Trecerea de la configurația celulozei naturale la o celuloză cu configurația de mercerizare, determinată cu raze X, în cepe la o concentrație a hidroxidului de sodiu de 9%, iar o mercerizare completă, cu contracție maximă a fibrei și umflarea secțiunii transversale a acesteia, se obține la o concentrație a hidroxidului de sodiu de 16%.

4.3.2.1. - Influența mercerizării fără tensionare asupra proprietăților materialului tratat

Cercetările pentru determinarea proprietăților fizice și a comportamentului chimic al fibrelor textile mercerizate prin procedeul fără tensionare, au început cu studii pentru determinarea concentrației optime de hidroxid de sodiu și a efectului acestuia asupra contracției în lungime, fineței fibrelor (număr metric), rezistenței și alungirii la rupere.

Utilizându-se concentrații diferite de hidroxid de sodiu, s-a putut stabili efectul concentrației acestuia asupra proprietăților fibrei de bumbac. În toate cazurile, temperatura inițială a fost de $30 \pm 1^\circ\text{C}$, asigurând timpi de reacție suficient de lungi, pentru a permite pătrunderea integrală și uniformă a soluției în toată masa fibrei. S-au obținut pentru indicii de calitate ai fibrei, valorile trecute în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. - Indici de calitate, ai fibrelor
mercerizate cu concentrații diferite de
hidroxid de sodiu.

Concentrația NaOH (%)	Sarcina de rupe re (g)	Alungirea la rupere (%)	Finețea (Den)	Tenacitatea (g/den)	Repriza (%)
Martor	3,44	7,48	1,84	1,87	7
12	3,88	9,42	2,14	1,81	8,4
14	4,26	11,37	2,45	1,74	9,6
16	4,25	12,12	2,59	1,63	10,2
18	4,39	12,52	2,57	1,71	10,3
23	4,40	12,20	2,58	1,70	10,5

Sarcina de rupere și alungirea la rupere cresc față de proba martor (nemergerizată), până la concentrația hidroxidului de sodiu de 16%, peste care nu se mai înregistrează creșteri importante.

Si finețea fibrei scade (prin umflare) până la concentrația hidroxidului de 16%, peste care nu se înregistrează alte modificări.

Concentrația de 16% este optimă și în ceea ce privește repriza și deci accesibilitatea fibrelor pentru agenții chimici.

Din determinările efectuate asupra lungimei fibrei, au putut fi calculate valorile pentru contracția acesteia, conform figurii 4.14.

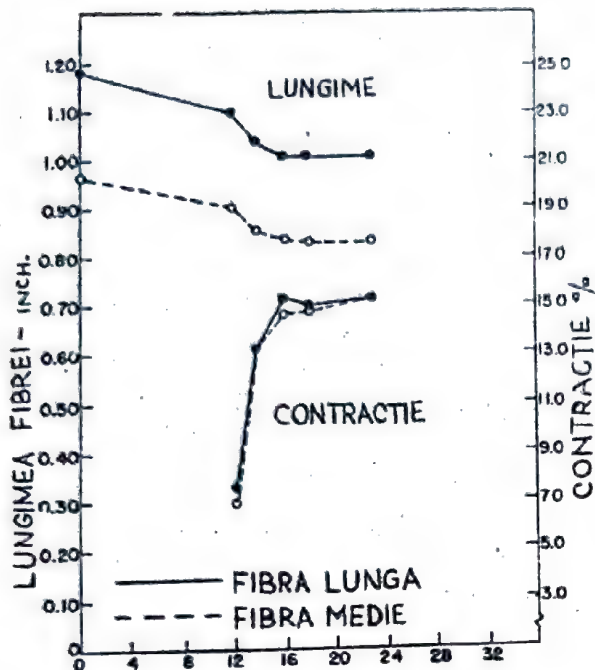


Fig. 4.14 - Influența concentrației băii de mercerizare asupra lungimii și contractiei fibrei.

Din datele prezentate în figura 4.14 și tabelul 4.1, se remarcă că valorile maxime ale contractiei și ale reprizei se înregistrează la concentrația de 16% a hidroxidului de sodiu la fel ca și în cazul modificărilor optime de rezistență și alungire la rupere.

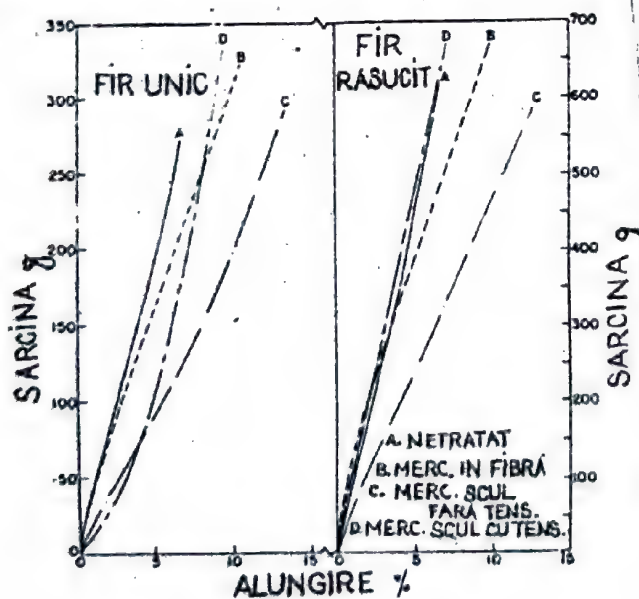


Fig. 4.15 - Diagrame forță - alungire la rupere.

Conform diagramelor din figura 4.15, se remarcă că firul filat din fibră mercerizată, prezintă o alungire la rupere mai mare, de cît firul filat din fibre netratate. Astfel, în cazul firelor unice, alungirea la rupere se mărește de la 6,5% (la firele netratate), la 10,7% pentru firul filat din fibre mercerizate fără tensionare, respectiv o creștere de 65%. La firele răsucite, creșterea este de 54%, de la 6,5 pentru cele netratate, la 10%, pentru cele din fibră mercerizată.

S-a constatat că după un tratament de finisare superioară, cu rășini, țesăturile de finisare superioară cu rășini, țesăturile mercerizate fără tensionare au o rezistență la rupere mai mare de cît țesăturile nemercerizate sau cele mercerizate cu tensionare.

De asemeni, în cazul vopsirii cu coloranți direcți și de cadă, randamentul coloristic este mai bun pentru țesăturile care au fost mercerizate fără tensionare, față de cele nemercerizate, sau mercerizate cu tensionare.

4.3.3. - Mercerizarea cu hidroxid de sodiu, la cald

Pornind de la constatarea că soluțiile de hidroxid de sodiu aplicate în condițiile mercerizării convenționale, la rece, au o slabă activitate de suprafață și nu udă suficient fibrele, s-a elaborat un procedeu, în care imbibarea țesăturii crude cu soluție de hidroxid de sodiu se realizează la fierbere.

Inercările experimentale au arătat că:

- reținerea de hidroxid de sodiu crește cu creșterea temperaturii soluției de fularare;
- mărirea temperaturii soluției de hidroxid de sodiu micșorează diferența de imbibare dintre țesăturile crude și cele hidrofilizate, conform tabelului 4.2., și 4.3.

Tabelul 4.2 - Reținerea de hidroxid de sodiu în materiale mercerizate în diferite condiții

Țesătură	Temperatura de impregnare, (°C)	NaOH reținut, în g/Kg țesătură, la diferite durate de udare		
		2 sec.	12 sec.	60 sec.
Crudă	20	130	215	270
	40	175	250	320
	60	195	280	350
	80	225	295	370
	100	255	310	395

Hidrofilă	20	280	350	370
	40	300	355	375
	60	305	357	377
	80	310	360	380
	100	315	365	390

Tabelul 4.3 - Reținerea de soluție, după diferite condiții de mercerizare.

Țesătură	Temperatura de impregnare (°C)	Soluție reținută în g/100 g țesătură, la diferite durate.		
		2 sec.	12 sec.	60 sec.
Crudă	20	48	60	92
	40	52	66	105
	60	58	72	108
	80	62	78	103
	100	70	84	101

Hidrofilă	20	105	118	152
	40	101	114	144
	60	96	110	138
	80	92	106	129
	100	90	103	122

Impregnarea s-a realizat cu NaOH 306 g/l, la viteza de 45 m/min.

Tabelul 4.4 -Indici ai materialelor mercerizate în diferite condiții.

Tratamentul	Timp de staționare în NaOH (sec.)	Temperatură	G.M.P.	Timp de reudare (sec.)	Colorant reținut (%)
Albire	-	-	1780	8,5	18,9
Albire și mercerizare convențională.	40	22	1540	10,2	13,6
Mercerizare la cald combinată cu degresarea	30	120	1839	6,5	12,8
- " -	120	120	1810	6,2	12,8
- " -	300	120	1800	3,8	12,4
- " -	1800	120	1790	2,0	12,1

Din tabelele de mai sus rezultă că ridicarea temperaturii sau prelungirea duratei în cazul mercerizării la cald, face posibilă reținerea de hidroxid de sodiu de către țesătura crudă, la nivele comparabile cu acelea ale țesăturii hidrofilizate.

Pe de altă parte s-a observat că în soluții calde de hidroxid de sodiu, țesătura se contractă mai puțin. Continuarea cercetărilor a arătat că țesătura îmbibată cu hidroxid de sodiu la cald și apoi răcită la temperatura normală de mercerizare, (15-20°C), înainte de îndepărtarea hidroxidului de sodiu prin spălare, se contractă, ca și cum ar fi fost îmbibată la rece. Prin intercalarea tensionării între saturarea la cald și răcire, s-a arătat că se pot realiza efectele mercerizării normale, în pofida temperaturii de saturare, aproape de fierbere.

S-a demonstrat de asemenea, că prin folosirea tehnicii combinate mercerizare la cald-spălare, se obțin nu numai efecte de suprafață. Pătrunderea uniformă și completă a soluției de hidroxid de sodiu în toată secțiunea fibrelor și a firelor, permite o decristalinizare mai avansată, atât formarea cât și descompunerea produsilor de umflare, producându-se cu o viteză mai mare de cât în cazul mercerizării convenționale.

O variantă a acestui procedeu a constituit-o încălzirea

prin aburire a țesăturii de bumbac îmbibată cu hidroxid de sodiu. Din tabelul 4.4 rezultă că nu se produce nici o degradare în urma aburirii, în comparație cu bumbacul albit și mercerizat normal. Insușirile de reudare ale țesăturilor mercerizate la cald sînt sensibil mai mari, de cît cele ale bumbacului albit și mercerizat normal. De asemeni și sorbția coloranților este mai bună în cazul mercerizării la cald.

4.3.3.1 - Influența parametrilor în procesul de mercerizare la cald

Dacă se consideră multiplele efecte ce se pot realiza prin mercerizare normală (creșterea rezistenței la rupere, creșterea sorbției de coloranți, creșterea luciului, mărirea stabilității dimensionale, abilitatea de acoperire a bumbacului mort, aptitudinea pentru tratamente de finisare superioară), se pare că, așa cum subliniază autorii procedeului, prin modificarea condițiilor de lucru ale procesului de mercerizare la cald, se pot crea condiții optime, pentru realizarea unuia sau altuia din efectele menționate.

Principalii parametri care pot fi variați sînt:

- concentrația hidroxidului de sodiu;
- temperatura soluției;
- durata de imersare;
- condiții de tensionare
- condițiile de răcire.

Figura 4.16 ilustrează influența concentrației hidroxidului de sodiu, asupra umflării în grosime, la diferite temperaturi.

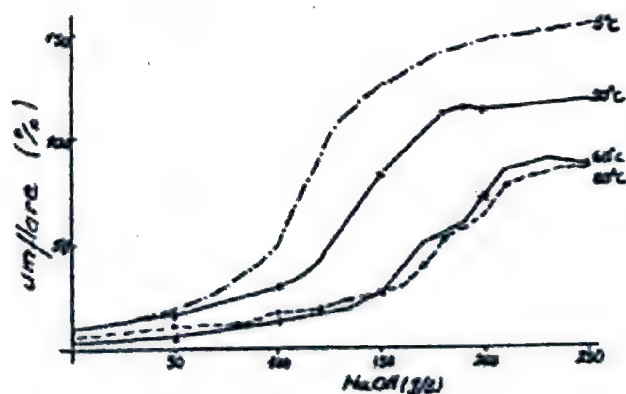


Fig. 4.16 - Dependența umflării, de concentrația hidroxidului de sodiu la diferite temperaturi de tratare.

Umflarea la temperatura de 20°C crește inițial lent, cu creșterea concentrației de NaOH , până la valoarea acesteia de 120 g/l . Peste această valoare, umflarea crește brusc, atingând un prag, la aproximativ 180 g/l .

Alura curbei de umflare se modifică simțitor la variația temperaturii. La valori scăzute ale temperaturii (5°C) ea este mai puternică și panta curbei mai abruptă este mai puțin evidentă. Valoarea finală a umflării se atinge la concentrații peste 150 g/l . La temperaturi ridicate (60°C sau mai mult), porțiunea ascendentă a curbei de umflare este deplasată în direcția concentrațiilor mai mari (în jur de 150 g/l), iar valoarea finală a umflării se atinge la concentrații de hidroxid de 220 g/l .

Practic, concentrația hidroxidului de sodiu este fixată între $11 - 19,5\%$ pentru semimercerizare și între $24,5 - 27\%$ pentru mercerizarea totală.

De menționat că practica industrială a redus concentrația hidroxidului de sodiu, la 18% (renunțând la mercerizarea completă) pe de o parte din cauză că puterea de pătrundere a soluției scade cu creșterea concentrației și pe de altă parte, ca o măsură economică, legată de recuperarea hidroxidului de sodiu.

Temperatura de imbibare Din tabelele 4.3 și 4.2, rezultă efectele avantajoase în ceea ce privește udarea și creșterea sorbției de hidroxid de sodiu, datorată creșterii temperaturii (de subliniat că aceste îmbunătățiri se datoresc temperaturii și nu unui efect mecanic datorat stoarcerilor repetate).

Referitor la umflare, conform figurii 4.17, se observă că la temperaturi mai mari de 60°C , nu mai au loc modificări semnificative ale acesteia.

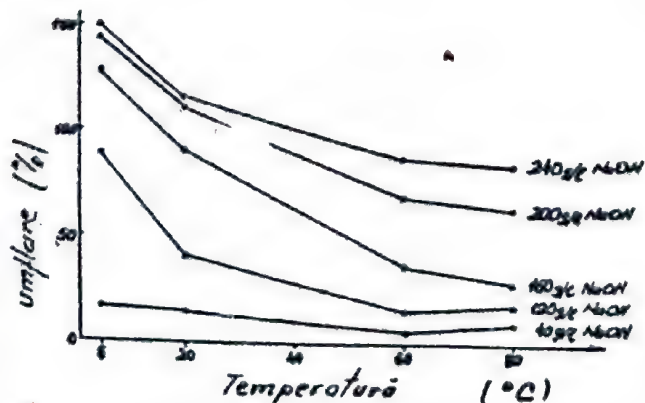


Fig. 4.17 - Variația umflării în funcție de temperatura de imbibare.

Influența parametrilor concentrație și temperatură este esențială și în cazul procedeelor de mercerizare cu imersare la temperaturi ridicate, urmată de răcire.

În figura 4.18 sînt redată valorile umflării fibrelor, într-un proces de mercerizare în două trepte ($60^{\circ}\text{C} - 5^{\circ}\text{C}$), la care modificarea temperaturii s-a realizat după 1 minut, comparativ cu valorile umflării la temperaturi de 60°C și 5°C . Graficile ilustrează faptul că în timpul procesului de răcire, umflarea atinge valorile curbei izoterme de la 5°C , la o concentrație de numai 120 g/l .

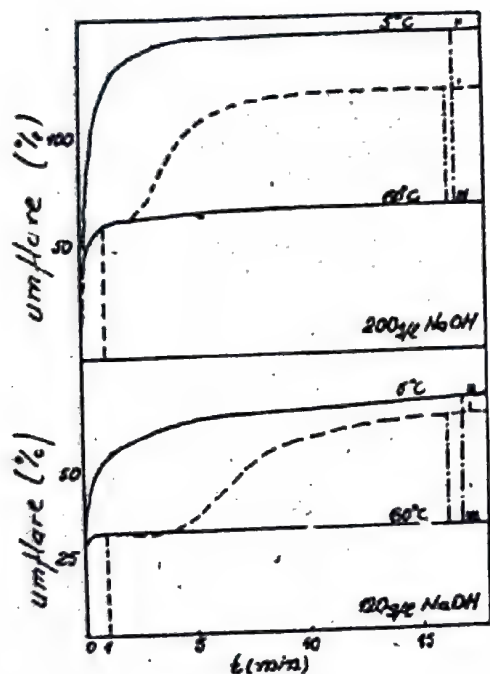


Fig. 4.18 - Variația umflării fibrelor în cadrul diferitelor procedee de mercerizare (cu diferite regimuri de temperatură).

Referitor la capacitatea de absorbție a coloranților, figura 4.19 ilustrează creșterea acesteia odată cu creșterea temperaturii de mercerizare, la concentrații mici de hidroxid de sodiu (pînă la 150 g/l) și este maximă în cazul procesului de mercerizare în două trepte (imersare la cald - răcire)

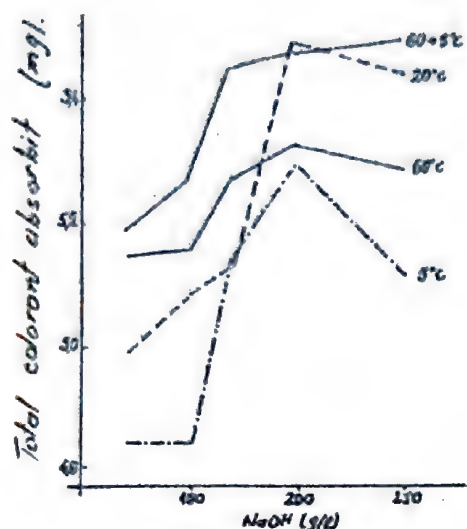


Fig. 4.19 - Dependenta sorbției coloranților, de temperatura și concentrația soluției de mercerizare.

Intensitatea vopsirilor (reflexia de suprafață), redată în figura 4.20, are valorile cele mai mari la temperaturi mici de mercerizare (5°C), minime la 60°C , procesul de mercerizare în două trepte, oferind valori medii, dar comparabile cu acelea obținute la temperatura de 20°C .

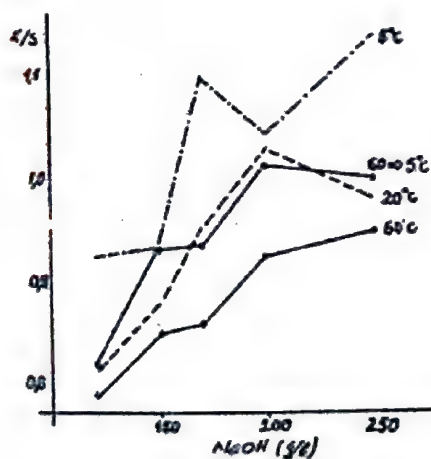


Fig. 4.20 - Intensitatea vopsirilor, după diferite variante de mercerizare.

Durata de contact a țesăturii cu soluția de mercerizare

Se obișnuiește a se defini această durată, ca timpul cuprins între intrarea țesăturii în soluția de hidroxid de sodiu și contactul ei cu prima apă de spălare. Practic, această durată este de 40-50 secunde. Trebuie luat în considerare și faptul că efi-

ciența duratei de contact menționate depinde și de structura țesăturii, precum și de tratamentele aplicate anterior acesteia.

Literatura de specialitate și practica mercerizării normale, au arătat că asemenea durată tradițională de contact a țesăturii cu hidroxidul de sodiu, nu este suficientă pentru umflarea în întregime a structurii țesăturii și că, pentru anumite structuri textile, chiar la o durată de contact infinită, nu se produce de cât un efect de umflare de suprafață.

Timpul de imersare în care țesătura se află în contact direct cu soluția de hidroxid de sodiu este de maxim 5 secunde. Timpul necesar de contact al țesăturii cu hidroxidul de sodiu după imersare, până la prima spălare este și timpul în care se realizează întinderea țesăturii fierbinți în sensul urzelii și răcirea acesteia.

Deci timpul total de contact este definit de „timpul de imersare” iar diferența dintre timpul de contact și cel de imersare este definită ca timp de reacție”.

Acțiunea mecanică a întinderii țesăturii fierbinți în direcția urzelii se poate realiza într-un timp de 1 secundă, în timp ce răcirea depinde de structura și greutatea țesăturii și de mijloacele de răcire utilizate, dar pentru o gamă largă de țesături, timpul de reacție poate fi numai 10 secunde.

Condițiile de tensionare Se știe că tensionarea poate fi aplicată în două faze distincte și anume: înainte de spălării sau în timpul acesteia.

Autorii procedurii propun o instalație în care imersarea se realizează în stare netensionată în saturator, iar tensionarea necesară în sensul urzelii se aplică la ieșirea țesăturii dintre valțurile de stoarcere și înainte de faza de răcire. Țesătura tensionată este menținută astfel în timpul trecerii ei printr-un stabilizator fără lanțuri cu clupe, sau a unei rame cu lant cu clupe, fază în care țesătura este tensionată în bățătură, căpătând lățimea necesară.

Este evident că tensionarea în lățime se face mai ușor în cazul țesăturii îmbibate cu soluție caldă de hidroxid de sodiu.

În figura 4.21 sînt redată rezultatele experimentărilor efectuate asupra unei țesături crude din bumbac 100%.

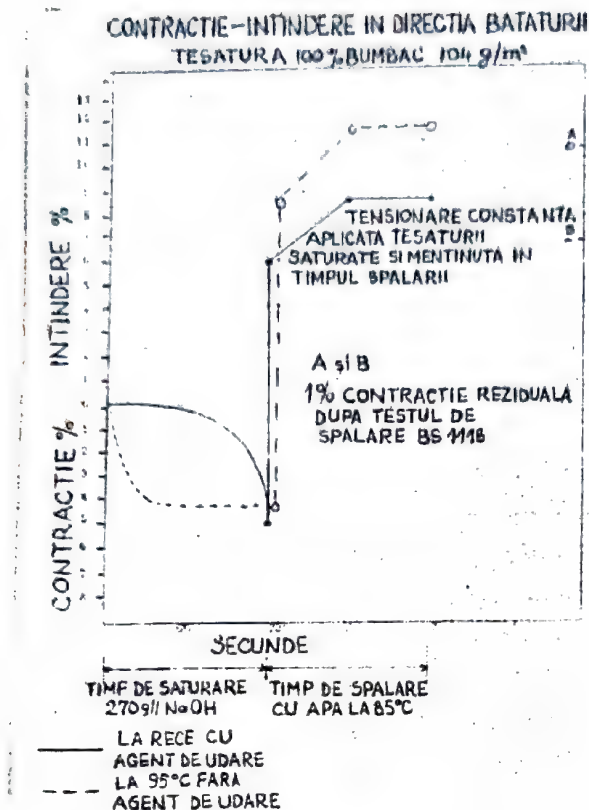


Fig. 4.21

Este interesant de remarcat că țesătura mercerizată în acest fel, prezintă o stabilitate dimensională foarte bună, la dimensiuni finale identice. Mai mult, țesăturile supuse unui astfel de procedeu de mercerizare, pot fi supratensionate peste lățimea nominală finită, rezultând astfel un surplus de suprafață, în comparație cu aceleași țesături mercerizate normal.

Luciul maxim se obține prin tensionarea maximă, în timp ce absorbția maximă de coloranți se obține printr-o tensionare minimă.

Condițiile de răcire. Răcirea poate fi realizată prin contactul țesăturii cu cilindri răciți, prin imersarea ei într-un lichid rece, sau prin trecerea ei prin aer. Cercetările au arătat că pentru o țesătură imersată în soluție caldă de hidroxid de sodiu, nu sînt necesare mai mult de 10 secunde pentru răcire la trecerea prin aer; durata de 30 secunde fiind optimă din punctul de vedere al rezultatelor finale, dincolo de care nu se mai înregistrează nici o îmbunătățire.

Durata de contact a țesăturii cu soluția de hidroxid de

- sodiu cre trece de la stadiul de răcire și pînă la prima spălare fierbinte de stabilizare este constant și în funcție de acesta se stabilește viteza de tracere a țesăturii prin utilaj.

4.3.3.2. - Procedee tehnologice

Referitor la aplicarea practică a principiilor descrise mai sus, se disting două procedee tehnologice și anume: „mercerizarea la cald” și „mercerizarea la cald combinată”.

Mercerizarea la cald . Linia tehnologică se compune din:

- un dispozitiv de alimentare
- saturatorul
- dispozitivul de tensionare la cald
- dispozitivul de răcire.

O pereche de cilindri trăgători alimentează cu țesătură un saturator, lungimea de imersare a țesăturii asigurînd la viteza maximă a utilajului, un timp de imersare de 5 secunde. Rolele de conducere a țesăturii sînt de diametre relativ mari și sînt amplasate sub nivelul soluției. Nivelul soluției și temperatura sînt menținute cu ajutorul unor regulatoare automate. La ieșirea țesăturii din saturator, o pereche de valțuri storcătoare asigură stoarcerea acesteia. Tensionarea se face la cald, cu o pereche de valțuri grele trăgătoare, amplasate imediat după valțurile storcătoare ale saturatorului. Răcirea se asigură cu ajutorul unui dispozitiv cu role, care realizează un pasaj prin aer a țesăturii.

Mercerizarea la cald combinată. Prin mercerizarea la cald combinată se înțelege includerea în fluxul mercerizării la cald (descriș în paragraful anterior), a unor operații, care prelungesc timpul de reacție. Acest timp de reacție prelungit, poate fi utilizat în diferite moduri, în funcție de rezultatele finale urmărite.

De exemplu, pe baza observației că mercerizarea la cald mărește substanțial viteza de curățire sau de albire, cu condiția ca acestea să urmeze imediat după mercerizare, se poate realiza mercerizarea la cald combinată cu tratamentul alcalin, sau cu albirea propriuzisă; unitățile de curățire, sau cele de albire se includ după saturarea cu hidroxid de sodiu la cald, înaintea spălării de stabilizare.

În ambele cazuri se obțin avantaje economice substanțiale (economie de fonduri pentru investiții, spațiu, energie, manoperă.

Unitatea de tratare alcalină, în procedeul de mercerizare la cald combinată, constă dintr-o cameră de aburire, care poate lucra la presiunea atmosferică sau la suprapresiune.

Concentrațiile reactivilor și duratele de tratare pentru operațiile de tratare alcalină și de albire, trebuie alese funcție de condițiile de lucru (presiune atmosferică sau suprapresiune). Dacă se dorește să se obțină o țesătură cu hidrofilie mare, este preferabil ca procesul să se desfășoare sub presiune, adică la temperatură corespunzătoare celei din autoclava clasică discontinuă, care asigură eficiența maximă a procesului extractiv.

Dacă pentru cele mai multe țesături, în prezent sînt necesare atât tratamentul alcalin cît și cel de albire, totuși, în multe cazuri, o singură fază de albire este suficientă, dacă se efectuează în prealabil mercerizarea la cald. Un avantaj în plus constă în posibilitatea eliminării, în acest caz, a operației de descleiere.

4.3.4. - Mercerizarea de profunzime, cu folosirea vacuumului

Dacă mercerizarea la cald prezintă avantaje, în deosebi în ceea ce privește eficiența tratamentelor preliminare (curățire și albire), succesul acestui procedeu constă în găsirea condițiilor optime, în care să se realizeze atât o udare bună și pătrundere, dar și o umflare corespunzătoare. Acest al doilea obiectiv (umflarea), implică neapărat temperaturi joase la contactul țesăturii cu hidroxid de sodiu, iar încălzirile și răcirile necesare, implică consumuri mai mari de energie.

O altă cale pentru realizarea unei udări bune și a unei umflări optime, este aceea a evacuării prealabile a aerului din țesătură. În țesătura dezaerată, soluția rece de hidroxid de sodiu pătrunde mult mai profund, iar umflarea (pentru care temperatura de 12-18°C este optimă), nu mai este superficială. Pe acest principiu se bazează „calota de vid” a firmei Kleinewfers - Krefeld R.F.G., dispozitiv care poate fi adaptat la mașinile de mercerizat fără lanțuri cu clupe.

Calota de vid este un element de construcție, care înconjoară cilindrul inferior al unei mașini de mercerizare fără lanț. Pentru etanjarea cilindrului care este îmbrăcat cu o manta glefuită din oțel inoxidabil, se utilizează un sort de teflon

din teflon modificat. Spațiul închis, astfel rezultat, este evacuat continuu, până la 80 torr, cu o pompă de vid. Partea inferioară a calotei de vid se găsește sub nivelul soluției de hidroxid de sodiu, astfel că țesătura intră în aceasta, fără aer. La ieșirea din calotă țesătura este imbibată în profunzime, procesul de imbibare, în aceste condiții realizându-se practic instantaneu.

În cazul mașinilor de mercerizaz clasice, dacă se consideră de exemplu timpul de contact țesătură - soluție de hidroxid de sodiu 50 secunde, prin acesta înțelegându-se timpul de la prima imersare până la prima spălare, s-a stabilit că timpul de imersare necesar unei udări pe cât posibil profunde, ajunge, în special la țesăturile crude, până la 30% din timpul total de contact.

În cazul folosirii calotei de vid, imbibarea profundă se face practic instantaneu, astfel că timpul de imersare poate fi neglijat. Se poate deci, în acest caz, reduce durata de contact cu 20%, concomitent cu îmbunătățirea efectului, în special la țesăturile crude. În cazul unei instalații de spălare cu capacitate corespunzătoare, productivitatea poate fi mărită cu 20%.

Încercările practice au arătat că la imersarea cu calotă de vid, țesătura absoarbe mai multă soluție, făcând de prios o dublă imersare. Din acest motiv, compartimentul de mercerizare al instalației convenționale, a putut fi reproiectat. În noua instalație, compartimentul de mercerizare se compune din secțiunea de imersare și secțiunea de reacție. După ce țesătura este imbibată în prima secțiune, este trecută printre cilindrii storcători; capacitatea acestei secțiuni variază după mărimea instalației întregi, de la 1 la 5 m. țesătură.

În secțiunea de reacție, țesătura este condusă tensionată, ca la mașinile convenționale.

Avantajele mașinii de mercerizat cu vacuum ar putea fi rezumate astfel:

- Eliminarea unui auxiliar de udare, atât pentru țesăturile pregătite cât și pentru cele crude.
- Economii de agenți chimici
- Secțiunea de imersare este alimentată continuu cu soluție de hidroxid de sodiu, iar un ventil cu flotor asigură în mod simplu reglarea nivelului. În acest fel se elimină pompele

de recirculare a soluției, recipientii de amestecare, tuburile de stropire, pericolul impurificării soluției cu scamă.

- Secțiunea de imersare necesită o cantitate mică de hidroxid de sodiu. O asemenea secțiune, cu trei role inferioare și un conținut de țesătură de 4,6 m, are capacitatea de 140 l., față de magina convențională la care cada cu recipientul de amestecare și conductele au împreună o capacitate de 3500 l.

- Deoarece suprafața secțiunii de imersare este de numai 1 m^2 față de 9 m^2 la magina convențională, suprafața mai mică a soluției de hidroxid de sodiu în contact cu oxigenul atmosferic are drept consecință o reducere a carbonatării.

- Conținutul mic de soluție în secțiunea de imersare, permite schimbarea cu ușurință, de la mercerizarea țesăturilor vopsite la mercerizarea țesăturilor albe, precum și modificarea concentrației, atunci când aceasta este impusă de schimbarea țesăturilor.

- Eliminarea instalației de răcire întru cât conținutul mic de soluție al secțiunii de imersare este învârtit repede. Reacția exotermă și o mică ridicare a temperaturii se petrec în secțiunea de reacție, care are cilindrii inferiori prevăzuți cu sistem de răcire cu apă rece, ceea ce permite răcirea țesăturii înainte de a intra în secțiunea de spălare.

- Contractia mai mică a țesăturii în sensul bătăturii, deoarece în condițiile eliminării recirculării soluției, țesătura alunecă mai puțin.

- Datorită eliminării recirculării soluției, cilindrii din secțiunea de uscare, nu mai trebuie amplasați orizontal și aceasta permite reducerea dimensiunilor instalației. (Se pot aranja ca la uscătoarele cu cilindri).

4.3.5. - Mercerizarea cu amoniac lichid

Trebuie menționat de la început că utilizarea amoniacului lichid ca agent de finisare este legată de o serie de complicații. Amoniacul lichid este greu de manipulat, se menține în stare lichidă numai la temperatura de -33°C , are un miros neplăcut, și în amestec cu aerul poate genera explozii.

Se pare, totuși, că efectele obținute la tratarea fibrelor celulozice sînt foarte tentante, ceea ce explică eforturile depuse pentru învingerea inconvenientelor menționate.

Rezolvarea dificultăților tehnice a fost mult mai ușoară

la tratamentele aplicate firelor, în timp ce pentru tratamentele aplicate țesăturilor, unele probleme rămân deschise. De altfel, toate sursele documentare prezintă separat aceste două probleme.

Pentru fire este de menționat procedeul PROGRADE elaborat de firma J.P.Coats pentru tratarea aței de cusut. Caracteristica principală a acestui procedeu, deosebirea esențială de mercerizarea clasică cu hidroxid de sodiu, constă în aceea că la tratarea cu amoniac lichid, firul trece printr-un tub lung în care se găsește amoniacul - agentul de umflare - timpul de contact fiind de 0,5 - 0,75 secunde. Practic, tratarea propriu-zisă ca și operațiile ulterioare se fac prin rularea firului de pe bobină pe bobină. Acțiunea noului agent de umflare este mai rapidă și mai uniformă. Indepărtarea amoniacului se face cu apă fierbinte, iar dacă în timpul spălării se aplică o întindere de 5-7% se obține o creștere a rezistenței direct proporțională cu gradul de tensionare, creștere care în unele cazuri poate atinge 40% și chiar mai mult. După spălarea cu apă, firul trece printr-o zonă cu aer cald, în care amestecul de amoniac și vapori de apă este antrenat de aer și condus la recuperatorul de amoniac.

Se afirmă că tocmai particularitatea trecerii firului de pe bobină pe bobină contribuie la compensarea cheltuielilor mai mari, determinate de costul amoniacului lichid, prin eliminarea operațiilor de transformare a firului în sculuri și de rebobinare, necesare la mercerizarea clasică a firului.

Pe de altă parte, se consideră că rezultatele mai bune, obținute la ața de cusut, se datoresc umflării mai mici ce se produce la tratarea cu amoniac lichid, față de umflarea rezultată la mercerizarea clasică, acțiunea declanșându-se mai repede și mai uniform. Se pot folosi și fibre de bumbac cu lungimi mai reduse, eliminându-se necesitatea folosirii fibrelor de bumbac extralungi, care altfel sînt necesare pentru asigurarea calităților superioare ale aței de cusut.

Toate informațiile din literatură, menționează creșterea rezistenței și a luciului, la ața de cusut tratată cu amoniac lichid.

În ceea ce privește firele destinate tricoturilor, tratamentul cu amoniac lichid permite obținerea unor tricoturi cu confort la purtare îmbunătățit, cu capacitate de sorbție mărită, cu tuseu plăcut și contracții reduse. Din punct de vedere tehnologic, firele destinate tricotării cîștigă prin tratamentul

cu amoniac lichid în regularitate și în scăderea frecvenței rupelor.

Rezultate pozitive au fost obținute și în cazul firelor de cord destinate anvelopelor, la care se apreciază o creștere a termostabilității, precum și la firele din care se confecționează furtune pentru stingerea incendiilor.

Procedeul de tratare a fibrelor celulozice cu amoniac lichid se poate aplica și la viscoză, în și iută, deschizând perspective pentru noi tehnologii, în deosebi pentru țesăturile mixte din fibre celulozice - poliester.

Tratamentul țesăturii cu amoniac lichid implică trei faze cărora le corespund trei părți ale instalației și anume:

- Imbibarea țesăturii cu amoniac lichid, pe un fulard;
- O zonă de reacție, în care se produce umflarea: trecerea țesăturii prin această zonă durează 10 secunde, timp în care țesătura este tensionată.

- Îndepărtarea amoniacului prin trecerea țesăturii peste cilindri încălziți, amoniacul degajat fiind trecut la recuperator.

Amoniacul rezidual în țesătură reprezintă cca. 3% și este îndepărtat ulterior, cu vapori de apă, în altă secțiune a instalației.

Tratamentul cu amoniac lichid poate fi aplicat înainte, sau după vopsirea firelor.

Tesăturile tratate cu amoniac lichid prezintă o mai bună rezistență la rupere, o mai mare rezistență la purtare, o rezistență mai mare la frecare în stare umedă, deci o uzură mai lentă la spălarea casnică. Tesătura este mai netedă și astfel se murdărește mai greu, aspect foarte important pentru țesăturile mixte poliester - bumbac, la care tocmai rugozitatea fibrei de bumbac accentuează procesul de murdărire. Capacitatea tinctorială este mărită, iar produsele confecționate sînt superioare din punct de vedere a stabilității dimensionale.

Alte avantaje ale procedeului se referă la posibilitatea de a introduce în amoniacul lichid unii agenți de finisare superioară, la eliminarea problemei apelor reziduale, precum și la perspectivele interesante pe care le oferă pentru țesăturile mixte.

Efectiv, eforturile pentru ameliorarea tehnologiilor de

de finisare superioară se orientează astăzi, atât spre mercerizarea cu amoniac lichid, cât și spre stabilirea condițiilor pentru obținerea unei mercerizări cu hidroxid de sodiu corecte, care să permită obținerea în urma acestui tratament, a multiplelor efecte pozitive ca: o mai bună comportare la finisarea superioară prin reticulare, randament coloristic mărit și rezistență mai bună.

Tratamentul cu amoniac lichid este considerat mai favorabil, deoarece puterea de umflare mai slabă și pătrunderea mai rapidă în structura țesăturii datorită neapariției fenomenului de blocare, permit obținerea de efecte mai uniforme de cât la mercerizarea cu hidroxid de sodiu.

Amoniacul lichid plastifică atât bumbacul nemodificat cât și cel reticulat. Acest efect poate fi folosit la fixarea de dungi permanente pre cum și pentru obținerea efectului de gofrare.

Pre-tratamentul cu amoniac lichid și îndepărtarea acestuia prin uscare în aer, la țesăturile care sînt apoi finisate permanent - press permite obținerea de performanțe îmbunătățite, mai cu seamă cînd condensarea se face prin aburiri scurte și următoare încălzirii cu aer.

Tratamentul cu amoniac lichid, urmat de descompunerea complexului celuloză - amoniac prin spălare și uscare, influențează numai moderat proprietățile țesăturilor finisate prin reticulare. Rezultatele sînt comparabile cu efectul mercerizării cu hidroxid de sodiu, în stare netensionată.

Din studiile referitoare la acțiunea amoniacului lichid asupra fibrei celulozice rezultă că aceasta se deosebește de acțiunea hidroxidului de sodiu.

În timp ce la mercerizarea cu hidroxid de sodiu, acesta intră în reacție cu resturile de D - glucopiranoză din zonele amorfe ale fibrei, producînd o umflare intermicelară, în cazul mercerizării cu amoniac lichid umflarea este intramoleculară, intervenind astfel o modificare structurală a celulozei.

Sorbția de apă și de coloranți, mărită, trebuie atribuită printre altele și numărului mare de hidroxili capabili de reacție, care devin disponibili în urma acțiunii amoniacului lichid.

Capitolul 5 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN LINA

5.1. - Caracterizarea fibrelor de lână, ca punct de plecare în stabilirea tehnologiilor

5.1.1. - Structura chimică a lînii

Lîna este o fibră naturală, aparținînd scleroproteinelor - proteine fibroase caracterizate prin insolubilitate în apă, soluții diluate de săruri, acizi și alcali. Ele se găsesc în organismul animal în stare solidă și au funcțiunea de a conferi protecție împotriva agenților externi.

Compoziția chimică a lînii este caracterizată astfel:

Carbon - 50%
Hidrogen - 7%
azot - 11,05%
oxigen - 25%
sulf - 3,5%.

Prezența sulfurii este cauza pentru care lîna albă se înegrește, sau se murdărește cînd vine în contact cu părțile metalice din aparatele de tratare chimică, sau cînd apele de spălare conțin ioni de fier.

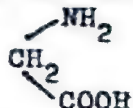
Conținutul de sulf este foarte variabil, funcție de calitatea fibrelor, raselo, hrana animalului, condiții climaterice, etc. Mai mult, conținutul de sulf și azot variază de-a lungul aceleiași fibre, remarcîndu-se o scădere a acestora de la rădăcină la vîrf, datorită acțiunii luminii și a factorilor atmosferici.

În compoziția fibrelor proteice de lînă intră aproximativ 22 aminoacizi. Natura radicalului este deosebit de importantă pentru structura și reactivitatea fibrelor de lînă. El poate fi alifatic, aromatic, fenolic, bazic sau acid.

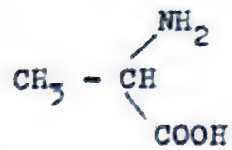
Principalii aminoacizi din lînă, clasificați după natura grupelor laterale sînt:

- Aminoacizi fără lanțuri laterale, sau cu grupări nepolare:

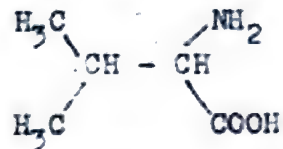
- Acidul α - amino acetic (glicina)



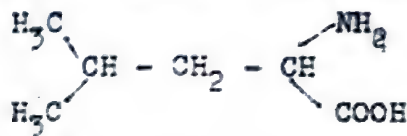
- Acidul α - amino propionic (alanina)



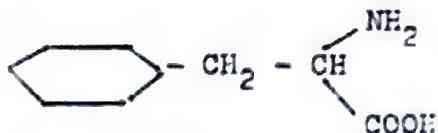
- Acidul α - amino - izovalerianic (valina)



- Acidul α - amino izocapronic (leucina)

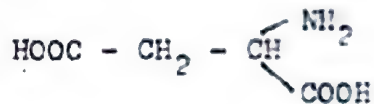


- Acidul β - fenil - α - alanino - propionic (fenil-alanina)

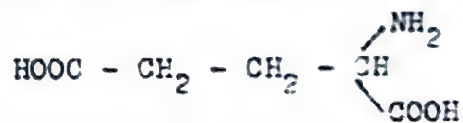


- Aminoacizi cu grupe acide in lanturile laterale

- Acidul α - amino - succinic (acidul asparagic)

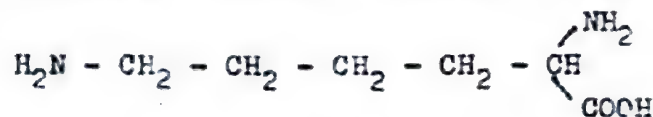


- Acidul α - amino glutaric (acidul glutamic)

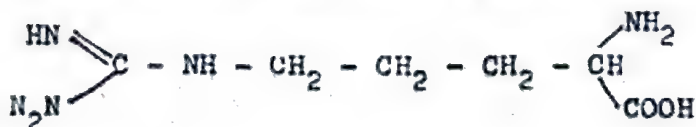


- Aminoacizi cu grupe bazice in lanturile laterale

- Acidul $\alpha\epsilon$ - diamino- capronic (lisina)

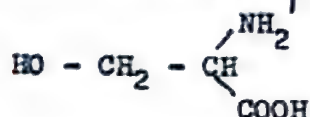


- Acidul γ -guanidino - α -amino - valerianic (arginina)



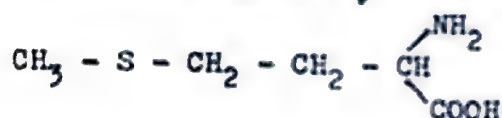
- $$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ | \quad | \qquad | \quad | \\ \text{HN} \quad \text{N} \quad \text{NH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} \quad \text{COOH}$$

- Acidul α -amino - β oxipropionic (serina)



- $$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{COOH} \end{array}$$

- Acidul α -amino - γ -metil-tiobutiric (metionina)



- $$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{COOH} \end{array}$$

- $$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \diagup \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HOOC} \quad \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{array}$$

C1=CC=C(C=C1)NC(=O)CCNC(=O)C(N)C(=O)O

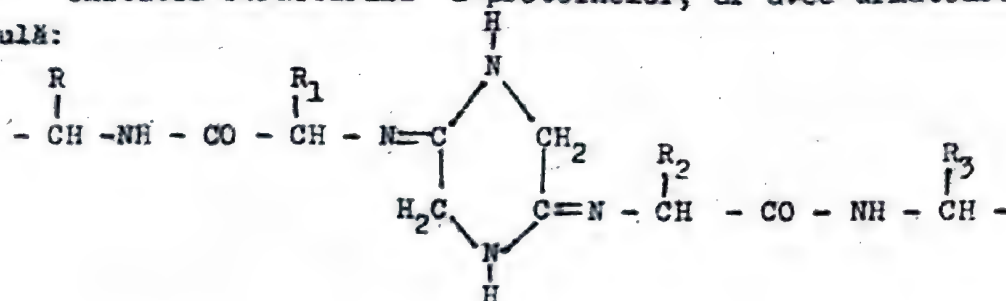
Acidul^H β -indol, α - amino - propionic (triptofan)

Macromoleculele proteinelor sînt construite din catene polipeptidice lungi, în care resturile de α -aminoacizi sînt unite între ele prin legături amidice:



O indicație a existenței legăturilor polipeptidice este capacitatea mărită de hidroliză a proteinelor. În producii de hidroliză, în afară de peptide s-au identificat și cicluri diceto-piperazinice, în care unele elemente ale lanțului macromolecular sînt anhidride ciclice ale aminoacizilor.

Unitatea structurală a proteinelor, ar avea următoarea formulă:



purtînd numele de Keratină.

Keratina, la fel ca oricare proteină fibroasă, prezintă patru trepte sau grade structurale, diferind prin complexitatea lor.

5.1.1.1. - Structura primară

Prin structura primară a Keratinei se înțelege numărul și succesiunea resturilor de aminoacizi în catena polipeptidică.

5.1.1.2. - Structura secundară

Se cunosc două forme ale Keratinei, mult deosebite, prin spectrele lor în raze X.

Spectrul α -keratinei este acela al fibrei de lînă în stare normală, cutată. Ținută în apă caldă sau în alcalii slabe și apoi supusă unei tracțiuni, fibra suferă o alungire pînă la 100% și totodată spectrul se transformă în acel al β -keratinei.

La încetarea tracțiunii, firul revine la lungimea normală și reapare spectrul inițial.

β -keratina este compusă din straturi paralele de catene polipeptidice, la distanța de 9,7 Å unul de altul. (fig.5.1)

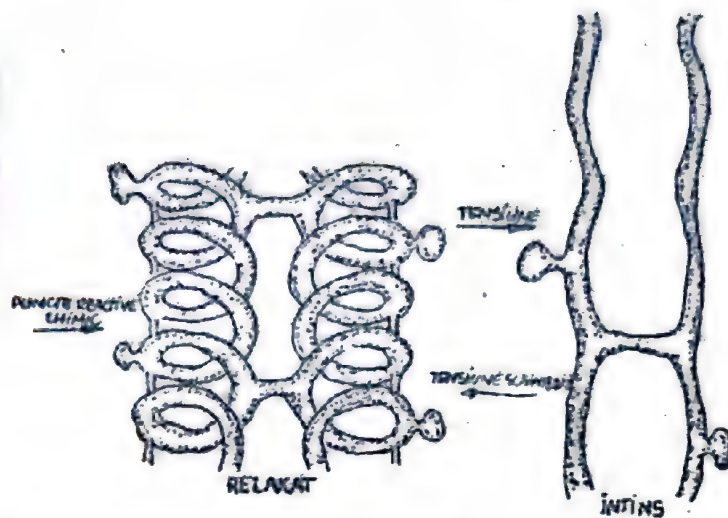


Fig. 5.1.
Forma relaxată și
întinsă a kerati-
nei.

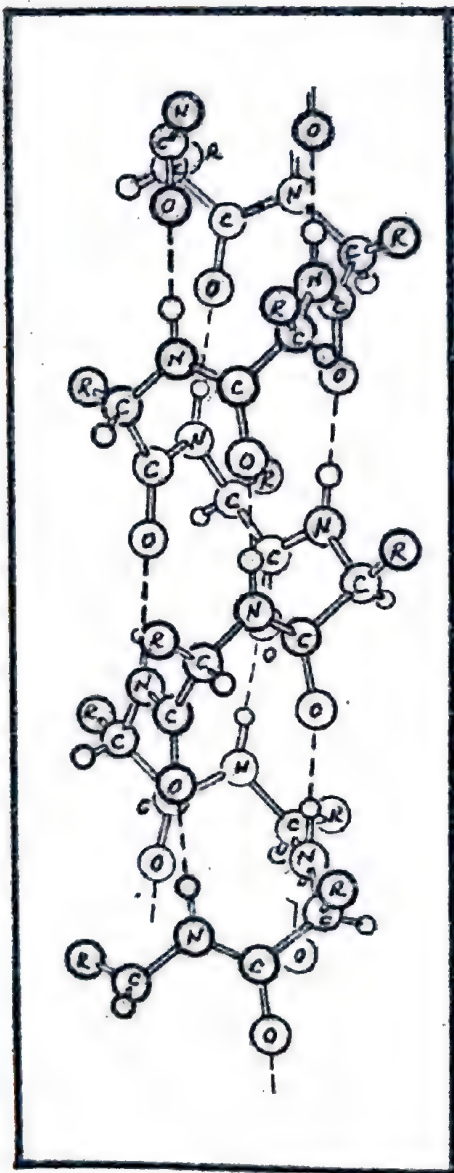


Fig. 5.2. - α keratina

În α -keratină, catena poli-peptidică are forma unei elice. Elicea are deci forma unei scări în spirală, în care fiecare rest de aminoacid corespunde unei trepte.

În acest model grupa peptidică este plană, dar resturile de aminoacid sînt rotite unul față de altul, așa încît să facă posibile legături de hidrogen intramoleculare, unind grupe $-NH$ și $-CO$ din spirele consecutive ale elicei.

Aceste legături asigură soliditatea întregii construcții.

5.1.1.3 - Structura terțiară

Între cele două elice se pot stabili legături între grupele R, provenite spre exterior ale aminoacizilor.

În principiu, sînt posibile patru feluri de legături, între două catene polipeptidice: (fig. 5.3.)

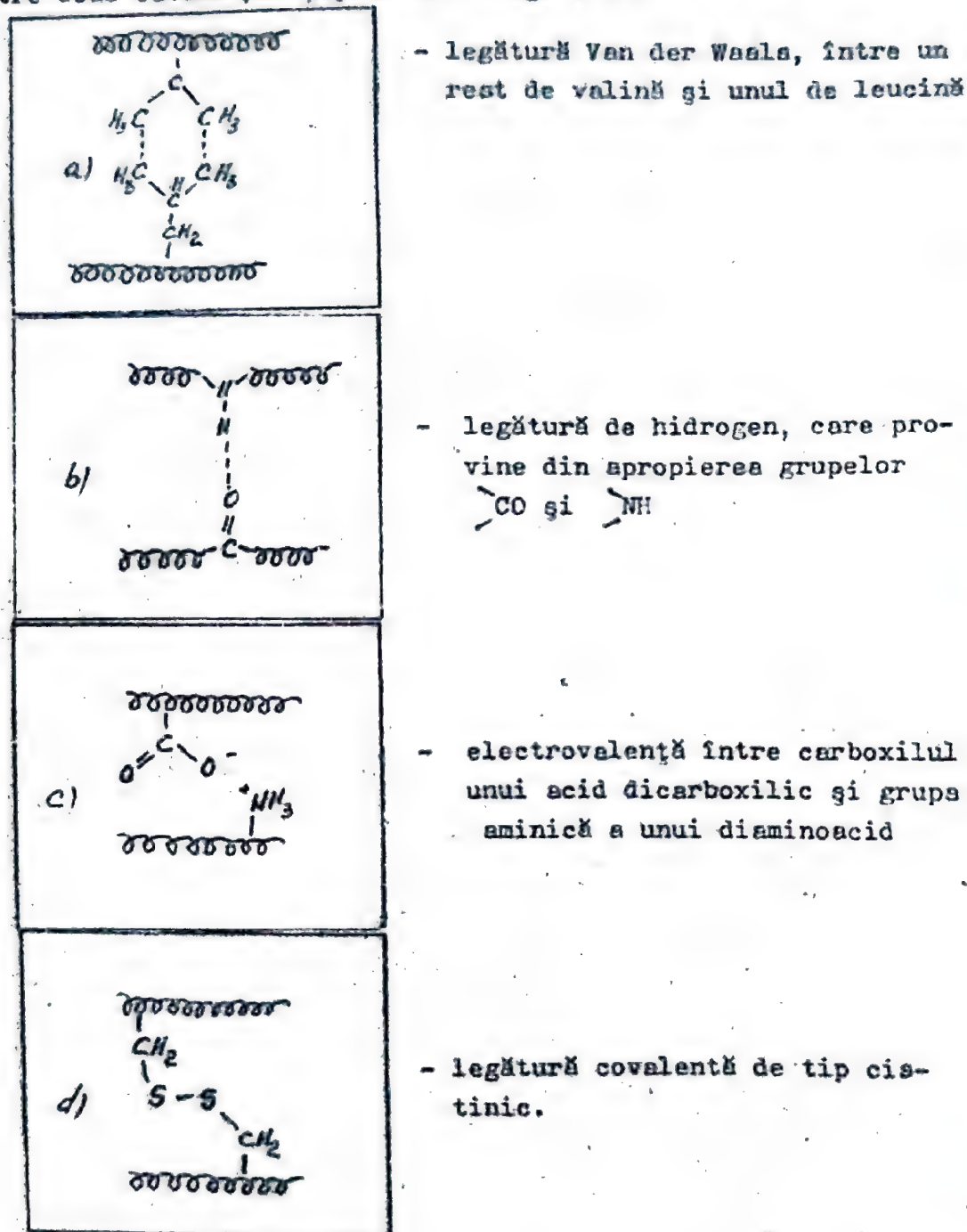


Fig. 5.3. - Tipuri de legături interlanțuri la keratină

5.1.1.4. - Structura cuaternară (fibrilară)

Studii electronice au demonstrat că 2 - 3 elice α sînt combinate la un loc, formînd o protofibrilă și că la rîndul lor, 11 protofibrile sînt asamblate într-o microfibrilă.

Microfibrilele sînt imersate într-o matrice ce formează substanța corticală.

Cercetările roentgenografice și microscopia electronică a fibrelor Keratinice, arată că microfibrilele pot fi împachetate în diferite moduri: neordonate, în spirală, în straturi curbate, în straturi drepte, în rețele cristaline.

5.1.2. - Structura morfologică a fibrei de lînă

Din punct de vedere morfologic, lîna are o construcție complicată.

Cunoașterea structurii morfologice, a straturilor arhitecturale componente ale fibrei, prezintă un interes teoretic și practic deosebit, explicat prin aceea că proprietățile fizico-mecanice ale fibrei, rezistența la agenți chimici, comportarea sa în procesele de finisare, sînt puternic influențate de forma, structura și compoziția diferitelor elemente care constituie fibra.

Este unanim admis că în componența fibrei de lînă se găsesc structural, trei zone principale, sau trei straturi celulare distincte:

- Stratul cuticular (cuticula), care se găsește la suprafața fibrei și care are un aspect solzos caracteristic;
- Stratul cortical sau cortexul, este partea care constituie corpul propriu-zis al fibrei;
- Stratul medular sau medula, se găsește în partea interioară a fibrei, sau poate lipsi în cazul fibrelor fine.

Stratul cuticular (cuticula) constituie o teacă solzoasă, protectoare a cortexului, de care este strîns legată. Studiile efectuate cu ajutorul microscopului optic arată că celulele solzoase ale lînii nu sînt omogene, ci constau din părți mai puțin ordonate, spații goale, bastonașe, pori, umflături, fisuri longitudinale, pachete de formă micelară. Distrugerea stratului solzos conduce la o scădere simțitoare a rezistenței fibrelor și a luciului.

Solzii au un rol deosebit în tehnologia mecanică de filare și în tehnologiile chimice de piure și impregnare.

Lungimea lanțurilor macromoleculare polipeptidice care

alcătuiesc materialul proteic din cuticulă este comparabilă cu a lanțurilor din întreaga fibră.

Referitor la compoziția în acizi aminici, cuticula este mai bogată în cistină și mai săracă în lizină; de asemenea hidrolizatul cuticulei prezintă un conținut mai ridicat de glicină și serină. Fenomenul de oxidare asupra cistinei are loc aproape în exclusivitate în cuticula fibrei

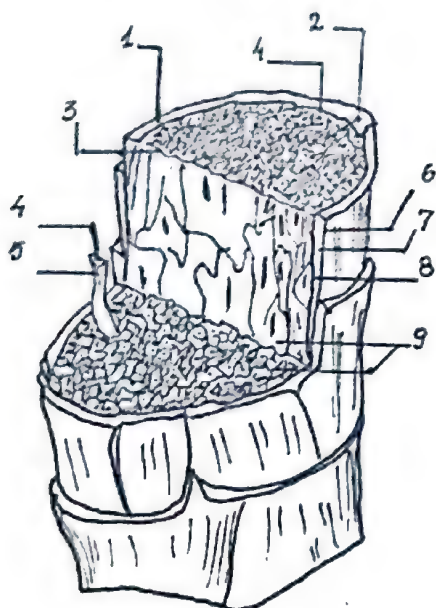


Fig. 5.4. - Structura morfologică a fibrei de lână.

- 1 - membrana celulară;
- 2 - paracortex; 3 - ortocortex
- 4 - microfibrilă; 5 - macrofibrilă; 6 - epicuticula;
- 7 - exocuticula; 8 - endocuticula; 9 - resturi proteice.

Stratul cortical este constituintul cel mai important al fibrei, atât prin masa sa, cât și prin proprietățile care le conferă fibrei. El reprezintă cca 90% din masa fibrei și determină aproape exclusiv proprietățile fizice ale fibrei ca: elasticitatea, rezistența mecanică, etc.

Proprietățile chimice precum și cele tehnologice ale lînii, sînt de asemenea influențate de cortex.

Celulele corticale sînt lipite între ele printr-un ciment proteinic.

O deosebită realizare privind cunoașterea structurii cortexului, a constituit-o descoperirea structurii lui bilaterale. (Fig. 5.5).

La baza acestei descoperiri stă deosebirea de afinitate tinctorială a celulelor cortexului. Astfel, prin folosirea de coloranți bazici, o parte din secțiunea transversală a fibrelor de lînă, se colorează mai intens în coloranți bazici și se umflă

mai puțin în mediu alcalin de cât cealaltă parte. S-a observat că partea care prezintă cea mai mare afinitate pentru coloranții bazici corespunde părții exterioare a undulației fibrei.

Fig. 5.5. - Structura bilaterală a cortexului.



S-a demonstrat că stratul cortical al fibrei este format din două cheratine diferite, respectiv din două părți semicilindrice, unite între ele în mod organic.

Aceste două fracțiuni se înfășoară una în jurul celeilalte în spirală, astfel încât fiecare este situată întotdeauna de aceeași parte a undulației, în exterior sau în interior.

Cele două fracțiuni ale cortexului sînt numite ortocortex și paracortex.

Există deci, diferențe mari între ortocortex și paracortex în ceea ce privește comportarea lor față de reactivii chimici și chiar față de apă.

În mediu alcalin celulele orto se umflă mai puternic de cât cele para, și aceasta explică de ce fibrele de lînă fină se răsucesc la tratare cu soluții alcaline.

Prin acțiunea acidului sulfuric asupra lînii, este degradat mai întîi ortocortexul și mai tîrziu paracortexul.

Medula La fibrele de grosime mijlocie și mare apar axial spații mari ocupate de o substanță medulară diferită de restul fibrei.

Uneori stratul medular este continuu și dezvoltat, reducînd mult grosimea stratului cortical; alteori este intrerupt și subțire.

Acest strat constituie un mare defect din punct de vedere tehnologic. Se crede că zona medulară este rezultatul unei insuficiențe cheratinizări în timpul formării fibrei și a lipsei de sulf.

5.1.3. - Proprietățile chimice ale fibrei de lînă

Fibra de lînă, la fel ca toate substanțele albuminoide are un caracter amfoter, legat de prezența în structura acesteia

a aminoacizilor bibazici, ca acidul asparagic și glutamic, precum și a acizilor diaminici, ca lisina și arginina. La comportarea amfoteră contribuie, deși într-o măsură foarte mică și grupele carboxilice, respectiv amine terminale ale lanțurilor polipeptidice.

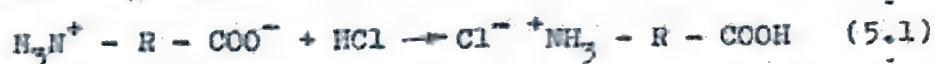
Pentru formularea caracterului amfoter al cheratinei se folosește aceeași simplificare ca pentru aminoacizii simpli:



Formularea semnifică faptul că totalitatea grupelor acide și baze se neutralizează reciproc, deci că proteina se găsește la punctul izoelectric.

Existența acestui punct izoelectric, respectiv, a unei zone izoelectrice este confirmată de curbele de titrare ale lîinii.

Combinarea cheratinei cu acizii și bazele, poate fi formulată prin reacțiile:



În mediu acid lîna reacționează ca o bază, deci se retitreză grupările carboxilice. În mediu alcalin se retitreză grupele aminice, lîna acționînd ca un acid.

Capacitatea de combinare a lîinii cu acid clorhidric și hidroxid de potasiu, în funcție de pH și temperatură este ilustrată în figura 5.6.

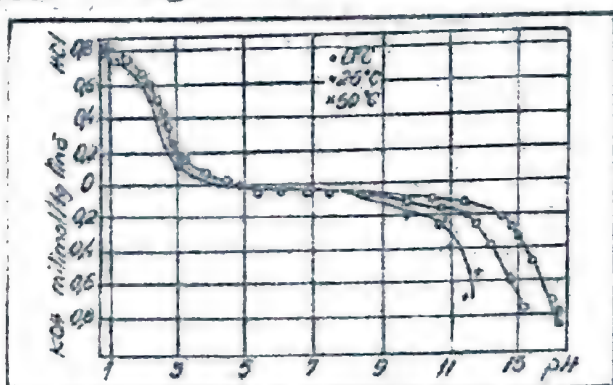


Fig. 5.6. - Curbele de titrare ale lîinii cu acid clorhidric și hidroxid de sodiu.

Ca o caracteristică a curbelor de titrare se remarcă faptul că în intervalul de pH 4 - 8 sînt legate cantități mici de acizi, respectiv baze, datorită existenței în această zonă, a unui număr maxim și egal de grupe bazice și acide, care se neutralizează reciproc în punctele transversale.

O altă caracteristică a curbelor de titrare este aceea că variația combinării lînii cu acidul, în funcție de temperatură este mai mică la acid față de alcalii.

Prezența unui electrolit neutru în soluția de acid sau bază determină dispariția zonei în care combinarea este redusă.

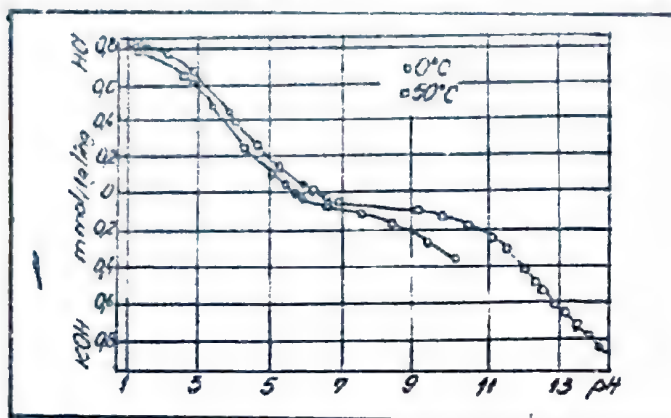


Fig 5.7. - Combinarea lînii cu acidul clorhidric și temperatura, în prezența clorurii de sodiu.

Combinările maxime nu sînt influențate de clorura de sodiu.

Combinarea lînii cu acizii tari este complet reversibilă și lîna nu suferă degradări, pînă la atingerea cantității de 0,8 mmol de acid/gram lînă.

Curba legării acidului sulfuric urmează în general, pe aceea a acidului clorhidric, cantitatea absorbită fiind însă mai mare (Fig. 5.8.)

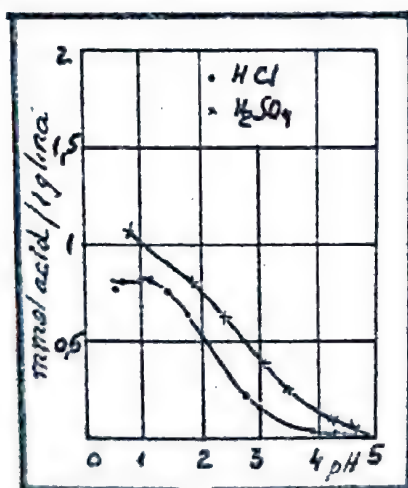


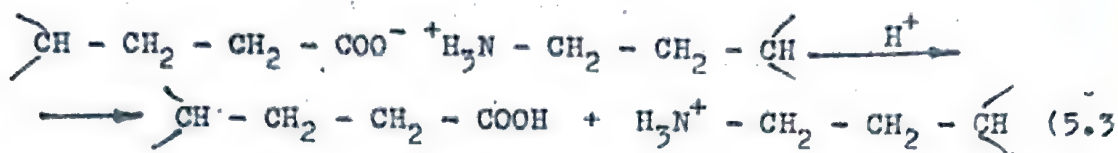
Fig. 5.8. - Combinarea lînii cu acizii sulfuric și clorhidric.

5.1.3.1. Acțiunea acizilor asupra lînii

În general lîna are rezistență bună față de acizi.

Totuși, în operațiile de vopsire și de carbonizare, care necesită temperaturi înalte, se pot produce uneori alterări grave ale fibrei de lînă. Acestea se manifestă prin modificarea rezistenței fibrei și prin schimbarea tuseului (devine mai aspru).

Combinarea lînii cu acizii are loc și prin desfacerea legăturilor transversale tip sare, cu influențe corespunzătoare asupra elasticității fibrei.



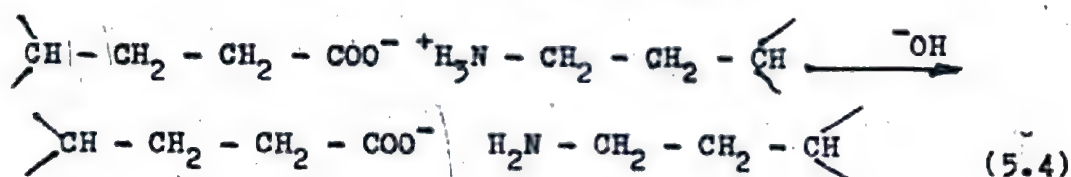
Pe de altă parte, în condiții de temperatură ridicată și umiditate poate avea loc și hidroliza lanțurilor principale polipeptidice, cu scăderea proprietăților mecanice ale fibrelor de lînă.

Foarte important de subliniat este faptul că acizii nu acționează asupra punții cistinice, ceea ce explică rezistența particulară a lînii față de acești reactivi.

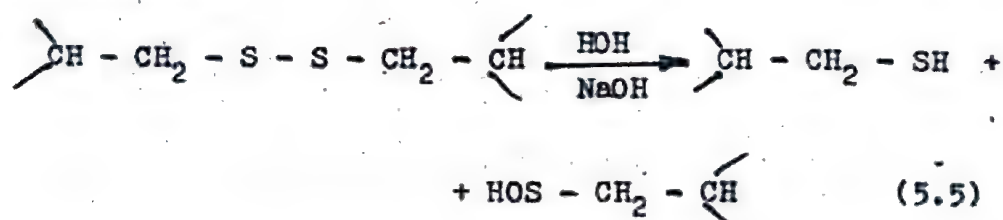
5.1.3.2. - Acțiunea alcaliilor asupra lînii

Este mult mai energică de cît cea a acizilor.

Are loc în primă fază o acțiune de distrugere a legăturilor transversale tip sare, după schema:



Alcaliile au acțiune hidrolitică de asemeni asupra legăturii peptidice principale dar și asupra punților cistinice, conform schemei:



Degradarea poate merge în continuare, cu degajare de hidrogen sulfurat:

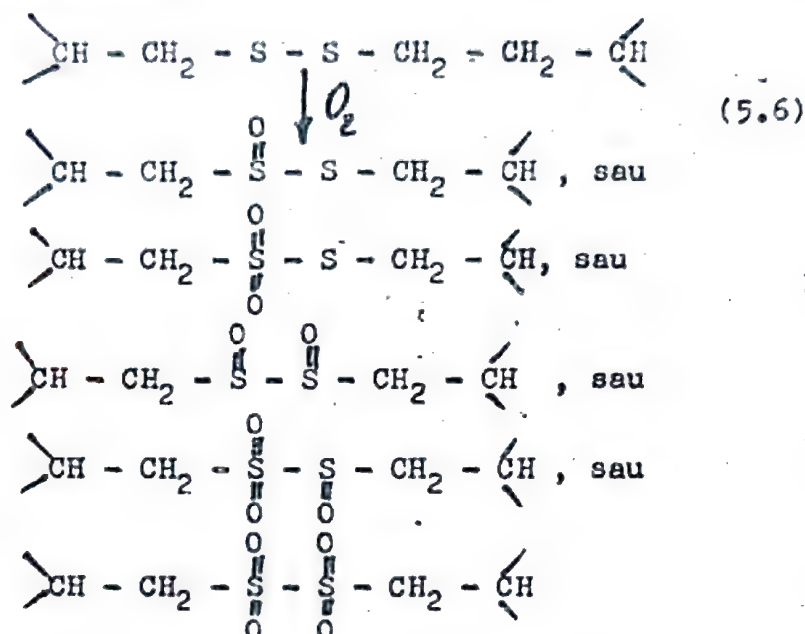


Folosirea alcaliilor este practică în operațiile de finisare textilă (spălarea lînii brute, puare). Obligatorie în

aceste tratamente este folosirea carbonatului de sodiu pentru creierea mediului alcalin, la temperaturi maxime de 50°C.

5.1.1.3. - Acțiunea oxidanților asupra lîinii

Acțiunea oxidanților se manifestă asupra punții cisteinice, conform schemelor:

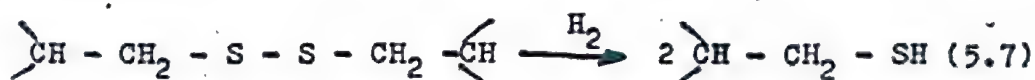


Pentru practica finisării textilelor acțiunea oxidanților este importantă în procesele de albire.

Cea mai energetică oxidare este dată de peroxidul de clor, care transformă aproximativ jumătate din cistina lîinii în acid cisteic, restul de sulf trecînd în acid sulfuric.

5.1.1.4 - Acțiunea reducătorilor

Acțiunea reducătorilor are loc la puntea cistică, conform reacțiilor:



În urma acestor reacții apar numeroase catene laterale cisteinice, care se pot combina cu alcaliile.

Fibra prezintă o umflare mare, consecință a presiunii osmotice mari, determinată de echilibrul de membrană, care duce la solvare, în cazul unei cantități suficiente de alcalii, în soluția în care se face tratarea fibrei.

Practic, se consideră că reducătorii folosiți în tehnologia albirii (bisulfitul și hidrosulfitul de sodiu) nu degra-

dează sensibil fibra.

5.1.4. - Însoțitorii fibrei de lână

Impuritățile lînii brute, se împart în două categorii

- impurități care însoțesc fibra în creșterea ei;
- impurități accidentale.

Impuritățile totale ale fibrei variază între 30 - 80% din greutatea ei și sînt de regulă funcție de finețea fibrei, lînurile fine avînd o cantitate mai mare de impurități.

Prima categorie cuprinde trei tipuri de impurități și anume:

- Săruri solubile. Ca un produs al glandelor sudoripare, transpirația, potrivit cu natura ei, este solubilă în apă, și deci poate fi îndepărtată cu ușurință de pe lână. Lînurile brute conțin în funcție de originea, finețea și locul în cadrul cojocului cca. 5% pînă la 13% transpirație, care se compune din 70-90% în greutate K_2CO_3 , 5-12% K_2SO_4 , 2-5% KCl, Na_2SO_4 , și 3% săruri organice - săruri de potasiu și sodiu ale acizilor grași, solubile în apă. Datorită acestei compoziții chimice și în special carbonatului de potasiu, slab alcalin, transpirația lînii, atunci cînd procesul de spălare este condus riguros, poate prelua și sarcina de a contribui la curățire, ca un detergent

- "Grăsimea lînii". Dintre toate materiile însoțitoare ale lînii brute grăsimile sînt cele mai importante. Grăsimea este secretată de glandele sebacee și are rolul de protejare a fibrei pe corpul animalului. Lîna poate conține 6 - 20% grăsimi, această cantitate depinzînd în primul rînd de rasă și în general de finețea fibrei. S-a stabilit că odată cu creșterea fineței fibrei, crește și cantitatea de grăsime.

Denumirea de grăsimi este improprie, în realitate este vorba de un amestec de acizi grași liberi, de esteri ai acizilor grași superiori cu alcooli grași superiori și alcooli grași liberi. Așa zisa grăsime din lână conține deci, 50 - 55% esteri, 40-45% substanțe nesaponificabile; 1-2% acizi grași liberi.

Acizii sînt în parte identici cu cei din cerurile obligate, cu 14-30 atomi de carbon și chiar mai mulți; se găsesc însă și acizi inferiori.

Alcoolii fac parte din clasa sterolilor, al căror re-

prezentant principal este colesterolul - $C_{27}H_{45}OH$:

Alături de colesterol, s-au mai identificat în grăsimea lînii izocolesterolul, alcoolul cerilic și alcoolul carnaubic.

Colesterolul și izocolesterolul reprezintă cca 1/3 din totalul substanțelor nesaponificabile.

Substanța „grasă” este întinsă ca o peliculă pe fibră, din loc în loc, prezentînd aglomerări.

Cercetări microscopice au ilustrat fisuri și orificii prezentate de fibrele de lînă degresate; aceasta demonstrează repartizarea grăsimii nu numai la suprafața fibrei, ci și în porii capilarei, sau interfibrilar (acționînd ca un lubrefiant al articulațiilor).

Este cunoscut faptul că vîrfurile fibrelor prezintă o cantitate mai mică de grăsime, de cît restul fibrei.

Si indicele de aciditate al grăsimii variază în lungul fibrei, fiind mai mare la vîrf. De asemeni, prin depozitare, indicele de aciditate crește, lucru care se reflectă printr-o ușurare a operației de spălare.

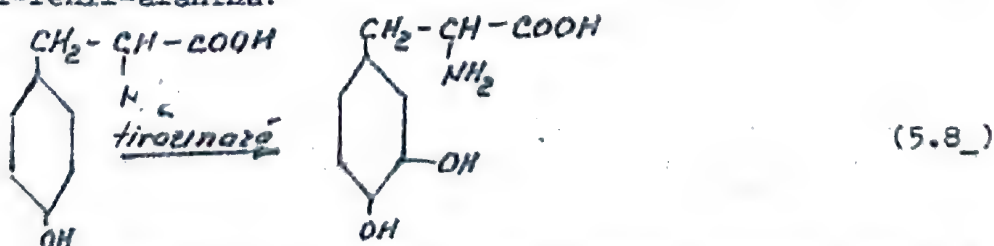
Grăsimea lînii influențează substanțial însușirile fizico - mecanice ale lînii.

- Pigmenții, care nu se îndepărtează prin operația de spălare, și care dau unor categorii de lînă colorația specifică, care variază de la cenușiul deschis sau galbenul deschis (așa numitele lînuri albe), pînă la cafeniul roșcat sau negru.

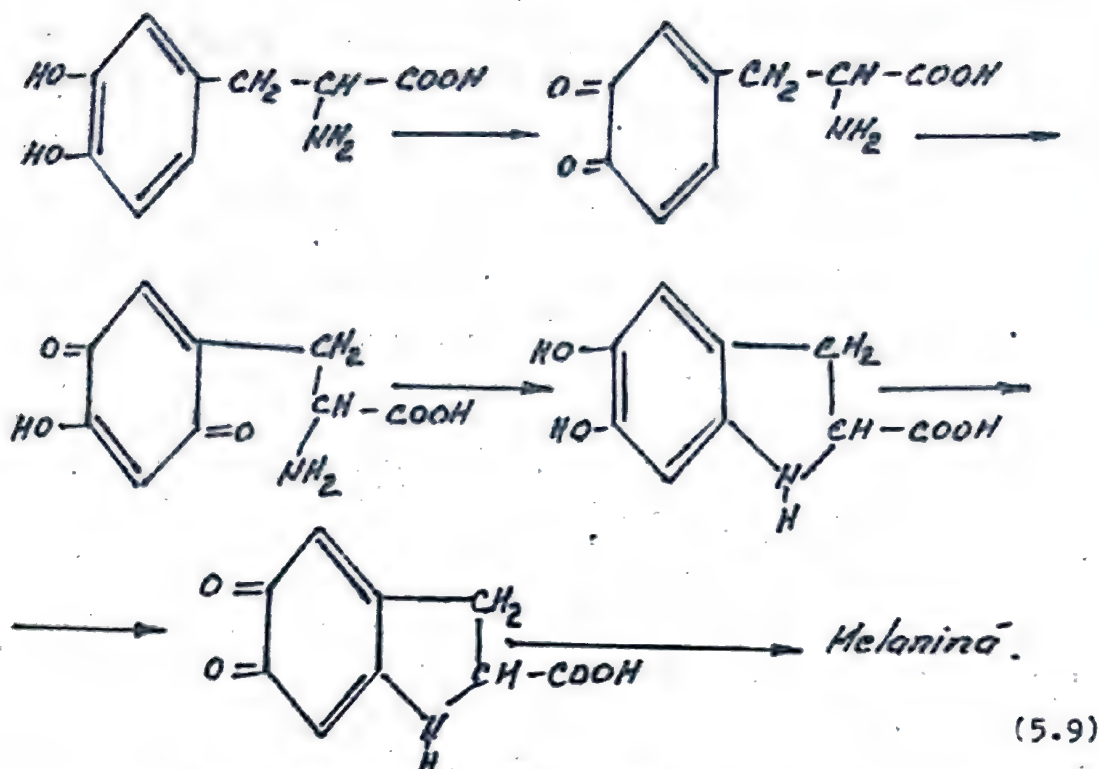
Coloranții naturali apar ca granule în cortex, dar mai cu seamă în medulă, în cazul prezenței acestora.

Partea cea mai importantă din pigmenți se numește melanină și se pare că ia naștere din oxidarea aminelor aromatice, sub influența tirozinazei.

Sub acțiunea tirozinazei, tirozina este oxidată la dihidroxi-fenil-alanina:



În continuare tirozinaza catalizează oxidarea pînă la formarea melaninei, a cărei structură exactă polimoleculară nu este cunoscută



- Din categoria impurităților accidentale, fac parte

- Impurități care se îndepărtează în procesul de spălare - impurități pămîntoase, aderente pe blana animalului. În medie s-au găsit 5-30% impurități pămîntoase, potrivit cu originea și finețea fibrei.

Aceste impurități sînt dislocate de pe fibre, odată cu dislocarea murdăriei grase.

De menționat, că modul de conducere a procesului de spălare trebuie să asigure sedimentarea acestor impurități la începutul procesului, cum și emulsionarea continuă a lor, pentru împiedicarea redepunerii.

- Impurități vegetale, care nu pot fi îndepărtate prin procesul de spălare și care sînt: scame, ierburi, fibre de iută, cîneapă, in, provenite din sacii de ambalaje, etc.

Lîna care conține peste 3% impurități vegetale, necesită operația de carbonizare, în vederea înlăturării acestora.

5.2. - Tratamente de curățire - albire a fibrelor de lână

5.2.1. - Spălarea lînii brute

Spălarea lînii brute este operația prin care se îndepărtează impuritățile solubile în apă („suintul”), impuritățile emulsionabile în apă, sau solubile în solvenți organici („grăsimea”) și impuritățile pămîntoase.

Această operație trebuie executată înaintea oricărei operații de prelucrare mecanică sau chimică a fibrelor de lână.

Îndepărtarea „grăsimii” nu trebuie realizată complet, ci în funcție de destinația lînii. Pentru firele pieptănate, lîna trebuie să mai conțină un procent de 0,8 - 1,3% grăsime, iar pentru firele cardate, ea trebuie să mai mențină un procent de 1,5 - 2% grăsime.

5.2.1.1. - Procedeu clasic de spălare a lînii brute

Spălarea clasică a lînii brute se execută pe cale umedă și în majoritatea cazurilor în mediu alcalin, la pH 9-10, realizat de carbonat de sodiu și săpun.

Procedeele folosite în spălarea lînii brute, pot fi alese astfel încît să se poată obține din apele de spălare, sărurile de potasiu și lanolina brută.

Cînd se urmărește obținerea sărurilor de potasiu, spălarea se efectuează în două etape și anume:

- desuintarea, care se realizează prin tratarea lînii numai cu apă; în vederea extragerii sărurilor solubile;
- degresarea, care urmărește îndepărtarea „grăsimii”.

Pentru desuintare, se folosesc aparate speciale, în care lîna, circulînd pe o bandă transportoare, este stropită succesiv, cu ape de spălare de concentrație descrescîndă în săruri de potasiu (procedeu Mallard).

Soluțiile de săruri obținute prin desuintare au proprietăți detergente, datorită sărurilor de potasiu ale acizilor oleic, stearic, precum și datorită diferiților compuși de amoniu, rezultați din descompunerea ureei. Se mai găsesc - contribuind astfel la însușirile coloid protectoare ale soluției - și aminoacizii proveniți din descompunerea substanțelor proteice.

Degresarea se realizează de obicei într-o aparatură adecvată - Leviatane - formate din 3-5 bazine, prin care lîna

este mișcată cu ajutorul unor dispozitive speciale.

Detaliile constructive ale aparatelor de spălare, trebuie să corespundă aspectului scăderii capacității de spălare a flotei, odată cu creșterea gradului de impurificare.

Din același motiv, este importantă și desfacerea lînii într-o mașină specială, înainte de intrarea în agregatul de spălare. Această desfacere, pe lîngă că asigură o mai bună spălare, favorizează și îndepărtarea prin scuturare a unei părți din impuritățile pămîntoase.

Mecanismul degresării lînii este în esență acel al înlăturării murdăriei grase (capitolul 1). La acțiunea săpunului folosit în spălare se adaugă și cel al săpunurilor existente în lînă și a celor rezultate din saponificarea acizilor grași liberi. Această saponificare se realizează sub acțiunea carbonatului adăugat.

Carbonatul de sodiu mărește în paralel capacitatea de pătrundere a săpunului, prin influența pe care o are asupra umflării fibrei și contribuie la reducerea tensiunii interfaciale fibră - murdărie.

Totuși, capacitatea deterzivă a soluției de spălare, care reprezintă însăși capacitatea de spălare a ei, este micșorată într-o anumită măsură de adosul de alcalii.

Acțiunea optimă de spălare a săpunului în cazul lînii brute este în jurul pH-ului 9, care corespunde și condițiilor de menajare a fibrei.

În ceea ce privește concentrațiile de săpun și carbonat de sodiu, ele sînt funcție de natura lînii.

Se consideră că acțiunea carbonatului de sodiu nu este periculoasă în primele bazine, cît timp nu este îndepărtată grăsimea lînii, care acționează ca un strat protector. Cînd acest strat protector este îndepărtat în cea mai mare parte, bazinele 3-4, se evită alcalinizarea soluției.

Se recomandă a se ține seama și de cantitățile de săpun rezultate din fracțiunile saponificabile ale grăsimii lînii.

Referitor la regimul de temperatură, acesta este următorul: 42°C în primul bazin, ridicarea treptată în următoarele, pînă la $48-50^{\circ}\text{C}$ și apoi coborîrea treptată a acesteia, în ultimile.

Acest regim de temperatură are în vedere necesitatea de a nu se

îndepărta brusc grăsimea lînii în primul bazin, fapt care ar determina o murdărire a fibrei cu alte impurități, nemaifiind protejată de grăsimea lînii. Temperatura de 42°C este în jurul punctului de topire a grăsimii lînii și deci îndepărtarea acesteia începe din bazinul 2.

Temperatura de 50°C nu trebuie depășită, considerîndu-se sensibilitatea lînii în mediu alcalin.

În tabelul 5.1. este readat orientativ, un regim de spălare, pentru lînă de calitate superioară:

Tabelul 5.1.

Bazinul	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Carbonat de sodiu g/l	Săpun g/l
1	42	0,5	0,1
2	45	4,5	1
3	48	4	1,2
4	45	3	1,2
5	25 - 30	-	-

Un fenomen deosebit de important în spălarea lînii brute este legat de hidroliza săpunului.

Din soluțiile de săpun lîna absoarbe atât hidroxidul alcalin, cît și acidul gras. Această absorbție nu se face totuși în proporții echivalente și anume, este absorbit mai mult hidroxidul alcalin (tabelul 5.2)

Tabelul 5.2 - Absorbția selectivă de către lînă a anionului și cationului, dintr-o soluție de 0,25% săpun la 20°C , (în milimoli/g lînă)

	5'	10'	30'	60'	120'	24 ore
$\text{NaOH (Na}^+)$	0,035	0,058	0,063	0,073	0,085	0,107
Acid oleic (R^-)	0,009	0,014	0,018	0,028	0,032	0,04

Acizii grași absorbiți mai puțin, rămîn deci în exces în soluție și la un moment dat, încep să se depună pe fibră, sub formă de săpunuri acide - NaH(RCOO)_2 - mai puțin solubile, cu cît deficitul de hidroxid crește. Aceste săpunuri acide depuse pe lînă se îndepărtează foarte greu.

Fenomenul descris se poate întîmpla în tratarea lînii cu o solu-

ție de săpun „neutral” și este cunoscut sub expresia „lîna a ucis săpunul”. Fenomenul descris este dependent de concentrația de săpun, apariția lui fiind favorizată de diluarea soluției. Rezultă clar, necesitatea unui exces de alcalii în baia de spălare cu săpun.

Acțiunea alcaliilor în soluțiile de săpun este deci complexă și cuprinde procese ca: saponificare, îmbunătățirea acțiunii săpunului, împiedicarea depunerii săpunurilor acide pe fibră.

5.2.1.2. - Procedee moderne de spălare a lîinii brute

Deși procedeul clasic de spălare cu săpun și carbonat de sodiu este astăzi aproape dominant pe scară mondială, totuși există o intensă preocupare de înlocuire, sau de îmbunătățire a acestui proces, dat fiind realizarea acesteia în mediu alcalin, mediu în care lîna este deosebit de sensibilă.

Cerințele care se impun astăzi unui proces de spălare a lîinii sînt următoarele:

- Obținerea unui grad de alb suficient de mare.
- Degresarea avansată, în limitele cunoscute, funcție de destinația lîinii (cardare sau pieptănare), care rezolvă și problema gradului de alb.

Cu privire la gradul de degresare - aspect mult discutat - se consideră că o lînă albă, clară, se poate obține numai la un conținut de grăsime rezidual, de 0,5 - 0,8%. Cantități mai mari de grăsime și pigmenți incluși în aceasta, provoacă încenugirea lîinii.

- Împîslirea minimă, cu menținerea în același timp a capacității de împîslire.

Dacă în timpul procesului de spălare s-au produs fixări importante, capacitatea de împîslire este redusă.

- Menținerea unor indici fizico-mecanici satisfăcători, care să asigure o comportare normală a materialului, în primul rînd în filatură.

Rezistența la rupere, alungirea, relaxarea, sînt indici care împreună cu anumiți indici din filatură, ca: frecvența de rupere a benzilor, tendința de înfășurare a benzilor, cantitatea de degeuri, caracteristicile laminării, încărcarea electrostatică, ilustrează calitatea spălării.

Prin considerarea indicelui de relaxare a fibrelor, s-a

stabilit că pentru lina spălată alcalin, stabilitatea la tensiuni continue, este mai mică: pentru fibra tratată la pH 12, timpul de relaxare după o întindere cu 40% a fost de 100 secunde, în timp ce pentru fibra tratată la pH 8, timpul de relaxare a fost de 100000 secunde.

Deci, spălarea clasică a lînii brute prezintă dezavantajul împălării și degradării acesteia, fapt care influențează negativ elasticitatea fibrei, factor hotărîtor în procesele de prelucrare și în timpul purtării.

Față de spălarea alcalină clasică se preconizează trei căi tehnologice noi și anume:

- spălarea izoelectrică (mediu slab acid);
- spălarea în mediu slab alcalin;
- spălarea neutră.

- Spălarea izoelectrică a fost propusă de Elöd și, deși a fost larg experimentată, nu a fost totuși extinsă, datorită greutăților provenite din coroziunea utilajului. De aceea, această metodă este legată de dezvoltarea detergentilor neionici.

Substanțele neionice au putut fi folosite în spălarea izoelectrică, datorită lipsei de afinități față de fibra de lînă. Unii autori, plecînd de la faptul cunoscut, după care agenții neionici au totuși o comportare cationică în soluție, consideră că din această cauză ei sînt substantivi și, de aceea, mai puțin utili.

În realitate, caracterul cationic este foarte slab, ecranat de grupele lanțului principal și cationicitatea nu contribuie la formarea unei legături tip sare (precipitat), după cum o asemenea sare nu se produce nici la contactul unei soluții de agent anionic cu o soluție de agent neionic.

Avantajele agenților neionici constau în eficacități foarte bune chiar la concentrații reduse. Și acest lucru poate fi atribuit afinității reduse față de lînă, cantitatea dizolvată în baia de spălare rămînînd astfel activă aproape în întregime.

Inconvenientele folosirii lor constau în recuperarea anevoioasă a lanolinei, în impurificarea apelor reziduale care devin vătămătoare pentru pești.

- Spălarea neutră se bazează pe folosirea agenților anion activi, a căror putere de spălare depinde de:

- concentrația detergentului;

- pH-ul băii. Substantivitatea produsului este mai mare în mediu acid și scade în mediu alcalin sau în apă dură, putând fi complet suprimată.

- Duritatea apei, a cărei influență variază după tipul substanței; de exemplu la produsele de tipul Igepon T este mai mică sau nulă, iar la alcoolii grași sulfatați, duritatea mărește capacitatea de spălare.

- Adaosul de electrolit neutru. În mediu alcalin puterea de spălare este micșorată prin adaos de electrolit, în timp ce în mediu neutru este mărită.

- Prezența altor detergenți sau emulgatori, care depind de condițiile concrete și în primul rând de pH.

Trebuie subliniată eficacitatea adaosului de electrolit neutru, la spălarea în mediu neutru; de exemplu, pentru produsele de tipul Levapon T, un adaos de 5 g/l clorură de sodiu în apă dedurizată face ca o concentrație de 0,2 g/l detergent anionic să devină activă. În apă dură sînt necesare 10 g/l clorură de sodiu, concentrații mai mari nefiind esențiale.

În acest fel, produsele anion-active pot deveni comparabile, din punctul de vedere al prețului de cost, cu produsele neionice.

Lînurile spălate neutru mai prezintă și alte avantaje, ca de exemplu un grad de alb mai mare, împîslire redusă, elasticitate de volum mai mare.

Alte aspecte, ca păstrarea ondulării naturale și evitarea fixării în spălarea neutră, deși trebuie apreciate ca pozitive din punctul de vedere al menținerii însușirilor naturale ale fibrei, devin însă dezavantajoase în filatura de lînă pieptănată. Trebuie subliniat însă, că evitarea fixării în prima operație de prelucrare chimică se repercutează favorabil asupra produsului finit.

Alte aspecte comparative se referă la comportarea diferită în uscare. Datorită umflării reduse în spălarea neutră, în condiții egale, lînurile astfel spălate se usucă mai repede. În filatura de lînă pieptănată, faptul că lîna spălată neutru ce dează mai ușor apa, poate deveni o sursă de inconveniente, urmare a încărcării electrostatice care provoacă tendința de înfăgurare a pretortului.

- Spălarea slab alcalină folosește alături de carbonatul de sodiu detergenți sintetici. Se pare că în procedeele de spălare slab alcalină se mențin avantajele spălării neutre, evitându-se inconvenientele acesteia din urmă.

Cu privire la realizarea spălării slab alcaline se pot aborda diferite căi:

- În primul bazin se adaugă 2 g/l carbonat de sodiu, iar în bazinele II, III, și IV, câte 0,4 g/l detergent neionic. Deși soluția din primul bazin este alcalină, temperatura poate fi mai ridicată, până la 55°C, ținând seama că lina este încă protejată, în acest bazin de grăsime.

- O altă variantă constă în folosirea unui amestec de detergenți anionici și neionici.

Din literatură reiese că lina spălată astfel are un grad de alb mai bun de cât în spălarea clasică, albul e mai stabil, umflarea procentuală mai mică, pH-ul extractului apos mai mic, degradarea, evidențiată prin solubilitatea în alcalii și în soluție uree-bisulfat, mai mică.

Ca dejavantaj, remarcăm folosirea detergenților neionici.

- Un procedeu care în esență reprezintă o spălare în mediu slab alcalin, este acela denumit prin „șoc alcalin”. Principiul acestui procedeu, care folosește detergenți anionici este următorul: în bazinul I se adaugă agentul de spălare anion activ; în mediu neutru, agentul anionic este substantiv față de fibra de lână, deci în primul bazin va avea loc o adsorbție a detergentului de către fibră. În bazinul II și eventual și în bazinul III, se adaugă carbonat de sodiu 2-3 g/l; în mediu alcalin substantivitatea detergentului anionic este mai mică, se produce desorbția detergentului, concomitent cu procesul de îndepărtare a grăsimii de pe lână.

De menționat că prețul de cost al acestui procedeu este mai mic ca al procedurii clasice, cu carbonat de sodiu și săpun.

5.2.2.- Carbonizarea

5.2.2.1. - Obiectivele carbonizării

Carbonizarea este o operație chimică în vederea înlăturării însoțitorilor vegetali ai fibrei de lână.

Metodele mecanice de înlăturare a impurităților vegetale sînt folosite mai ales în cazul lînurilor destinate filaturii pieptănate, la care trebuie evitate tratamentele chimice energice.

Pentru filatura de lână cardată, atît în ceea ce privește lîna, cît și articolele reintroduse în circuitul tehnologic, care conțin și părți vegetale provenite din așă, căptugeli, se folosesc însă pe scară largă tratamentele chimice. Aceste tratamente se aplică și țesăturilor de lână, cu un conținut relativ mare de impurități celulozice, care nu pot fi îndepărtate prin scuturarea manuală.

Carbonizarea se bazează pe următorul principiu: tratarea materialului cu soluții de acizi minerali (sulfuric, clorhidric), sau cu săruri acide, uscare și încălziri la temperaturi peste 100°C. La aceste temperaturi, acizii transformă celuloza în hidroceluloză friabilă, care poate fi ușor îndepărtată prin scuturare. Este posibil ca o parte din substanțele celulozice să fie realmente carbonizată, în sensul dezhidratării celulozei pînă la cărbune.

Tratamentul realizat în cele mai multe cazuri cu acid sulfuric, influențează relativ puțin lîna, dacă este aplicat corect.

5.2.2.2. - Chimismul operației de carbonizare

Pentru stabilirea parametrilor optimi într-un proces de carbonizare, se studiază, pe lîngă efectul acțiunii acidului asupra celulozei și modificările suferite de lână.

În afara reacției dorite, de degradare a celulozei (materialul constituant al impurităților vegetale), acidul mai poate intra în următoarele reacții posibile:

- Reacția acidului sulfuric cu polielectrolitul keratinic

Dacă viteza de vopsire a lîinii cu unii coloranți crește cu creșterea degradării fibrei, totuși, capacitatea tinctorială - în sensul cantității de colorant fixată în condițiile obișnuite de vopsire - se modifică, devenind mai mică pentru coloranții

acizi și mai mare pentru cei bazici.

Se consideră că după legarea electrovalentă a acidului sulfuric la grupele aminice din lână, în timpul carbonizării finale, se formează acizii sulfaminici, conform reacției:



Reacția ar determina, prin formarea acizilor sulfaminici, o micșorare a numărului de grupe aminice libere, o mărire a încărcării electrice negative a lînii, cu modificarea comportării tinctoriale corespunzătoare, adică micșorarea capacității de fixare electrovalentă a coloranților acizi.

Deoarece grupele $-\text{NH}_2$ sînt sediile la care se leagă chimic coloranții acizi, blocarea lor după reacția de mai sus, micșorează capacitatea de vopsire cu acești coloranți.

Pe de altă parte crește caracterul acid al lînii, ceea ce explică creșterea capacității de vopsire cu coloranți bazici.

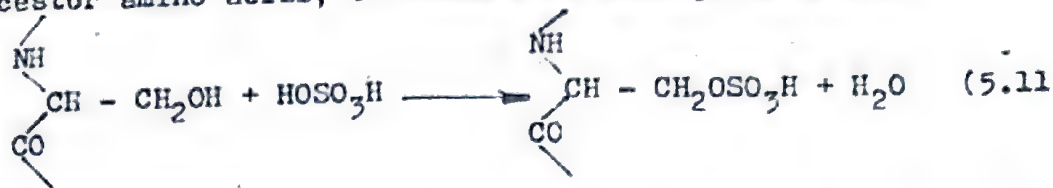
Modificarea capacității tinctoriale a lînii prin carbonizare nu constituie un inconvenient, în măsura în care se produce în mod uniform pe toată țesătura. În cazul fibrelor, neuniformitatea este mai puțin periculoasă, deoarece în filatură, amestecul este omogenizat).

În carbonizarea țesăturilor nevopsite, orice neuniformitate, în sensul unei concentrări locale de acid sulfuric, provenită fie de la tratarea cu soluție acidă, fie de la stoarcere, fie de la uscare, va determina în vopsirea cu coloranți acizi, apariția unor pete mai deschise, în locurile unde acțiunea acidului a fost mai energică.

Modificarea capacității tinctoriale este influențată și de viteza de uscare. Uscarea mai rapidă determină și o modificare tinctorială mai mică. De asemeni și temperatura mai mare de tratare cu soluția de acid sulfuric determină o modificare tinctorială mai mică, probabil printr-o mai bună pătrundere și repartizare a acidului sulfuric în material.

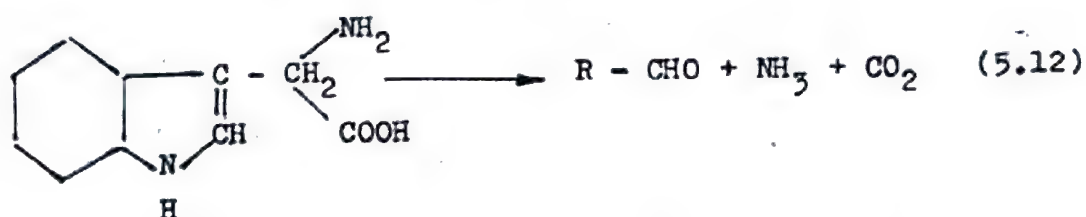
- Reacția acidului cu grupele hidroxilice ale oxiamino-acizilor (serina și treonina). Această reacție este considerată, în lucrări mai noi, ca reacția primară a acidului sulfuric concentrat cu lîna și constă în esterificarea grupelor hidroxilice

ale acestor amino acizi, cu formare de sulfați de alchil:



Stabilitatea grupelor esterice la hidroliză acidă este foarte mare și scindarea lor nu este posibilă fără degradarea lînii.

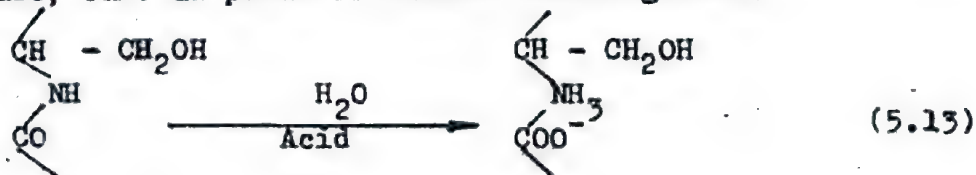
- Acțiunea distructivă, oxidantă, a acidului sulfuric asupra triptofanului, conform reacției:



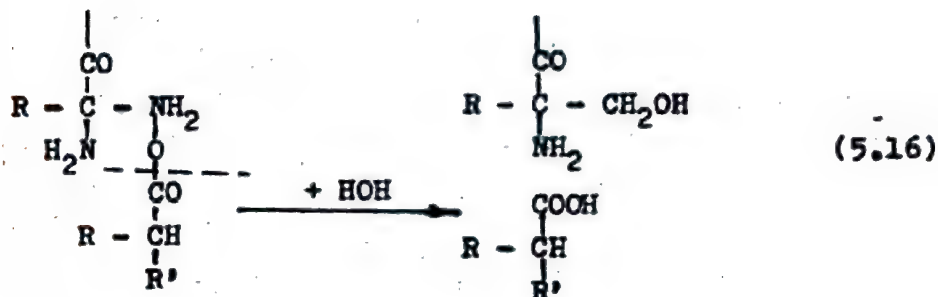
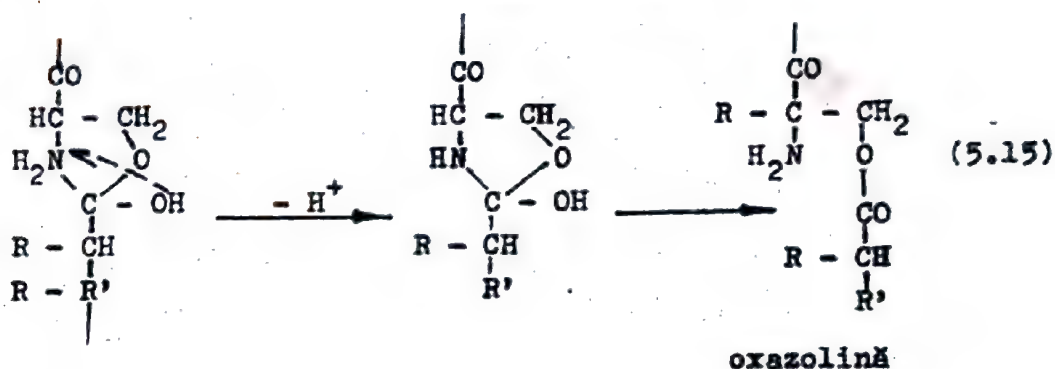
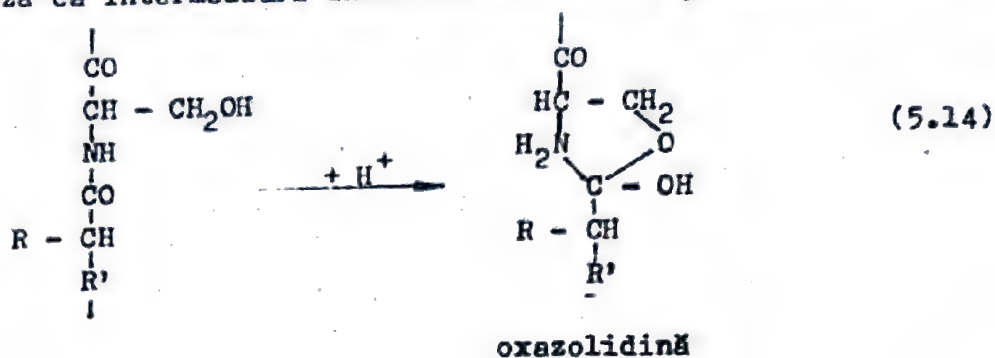
S-a găsit că în procesul de carbonizare se pot înregistra scăderi ale conținutului de triptofan în lînă, de 20% și chiar mai mult. Distrugerea triptofanului n-ar fi determinată numai de acțiunea acidului, ci și de alți agenți, ca oxigen, transmitători de oxigen (urmr de metale grele, săruri de cupru și fier), dar mai cu seamă de hidrații de carbon proveniți din însoțitorii vegetali ai lînii și din care prin hidroliză rezultă aldehide.

- Influența soluției acide asupra legăturilor peptidice în general și în special asupra legăturilor la care participă hidroxiaminoacizii serina și treonina, cu funcția lor aminică.

Stabilitatea legăturilor peptidice la care participă β hidroxi - α aminoacizii serina și treonina, cu funcția lor aminică, este mai mică de cît stabilitatea altor legături peptidice. Grupele -OH au un efect evident asupra legăturilor peptidice din imediata lor apropiere. În hidroliza acidă, în urma ruperii acestor legături peptidice, se formează noi grupe aminice terminale, care au putut fi dozate cromatografic.



În legătură cu ruperea legăturilor peptidice în mediu acid, s-a emis ipoteza transformării N→O - peptidilice. În migrarea acil N→O peptidilică, catalizată de acid, se formează ca intermediari inele oxazolidinice și oxazolinice:



După această ipoteză, în mediu acid, în condițiile carbonizării, forma N-peptidilică se transformă în forma O-peptidilică, cu ruperea legăturii peptidice. La scăderea concentrației ionilor de hidrogen, în condițiile practice ale neutralizării după ardere, se refac legăturile peptidice originale, reacția este deci reversibilă, în anumite condiții.

Această ipoteză a fost verificată experimental, găsindu-se că după ardere, O-peptidil serina și - treonina marginale sînt

puse în libertate, iar după spălare și neutralizare, numărul acestor aminoacizi scade, deci s-a produs reacția inversă.

Ipoteza transformării N,O-peptidilice explică unele aspecte importante în carbonizare:

- Dacă materialul imbibat cu acid sulfuric este bine uscat înainte de ardere, solubilitatea finală în alcalii este mai mică, deoarece în absența umidității nu se produce hidroliza ireversibilă, acidul sulfuric produce numai transformarea peptidică, care poate fi reversibilă, cu refacerea legăturilor peptidilice inițiale, dacă neutralizarea se realizează imediat după carbonizarea propriu-zisă.

- Dacă lina carbonizată este depozitată fără a fi neutralizată, în condiții de umiditate, crește solubilitatea în alcalii; s-a produs deci o degradare a lînii, deoarece, în prezența umidității, acidul hidrolizează formele o-peptidilice, esterice, reducându-se astfel numărul acestor forme, care ar putea fi transformate în forme peptidilice normale.

- Lina carbonizată și corect neutralizată, trebuie să fie tratată cu atenție în cursul altor procese (albire, vopsire), deoarece chiar în condițiile ele mai corecte de carbonizare și neutralizare, tot se produce o rupere permanentă a unui număr de legături peptidice. Acidul sulfuric combinat cu lina, nu este scindat prin neutralizare, ci numai după hidroliza completă. Lina carbonizată este deci mai reactivă de cât lina netratată.

- Neutralizarea finală are deci rol dublu:

- neutralizarea acidului legat electrovalent de lînă pentru a se produce un produs stabil la depozitare;
- refacerea unui număr de legături peptidice scindate.

5.2.2.3. - Realizarea practică a carbonizării

Folosirea acidului sulfuric este practic mai răspîndită. Procesul carbonizării cu acid sulfuric se realizează în patru etape și anume:

- Tratarea materialului cu acid sulfuric
- Stoarcerea
- Uscarea la temperaturi sub 100°C
- Carbonizarea propriu-zisă, la temperaturi mai mari de 100°C.

- Tratarea materialului cu soluții de acid sulfuric se realizează la temperatura ordinară, parametrul cel mai important fiind concentrația. În mod obișnuit se folosesc soluții de acid sulfuric de concentrații de 4-6%.

Cercetările au stabilit influența concentrației soluției de acid asupra degradării fibrei de lână, reflectată prin creșterea cantității de azot amoniacal și a solubilității în alcalii, conform tabelului 5.3,

Tabelul 5.3.

Concentrația de	-	2,5	5	7,5	10
H_2SO_4 , în %					
Azot amoniacal (mg/g lână)	0,20	0,58	0,96	1,38	2,15
Solubilitatea în alcalii (%)	12,6	14,6	15,8	17,3	24,5

În ceea ce privește temperatura băii de tratare, se pare că nu este avantajoasă o ridicare a temperaturii. Aceasta ar determina o absorbție mai intensă a acidului sulfuric de către lână, dar în detrimentul substanțelor celulozice, care nu leagă acidul, producând și o scădere a concentrației soluției de tratare.

Cu privire la durata menținerii lînii în bazinele cu soluția de acid sulfuric, după indicațiile din literatură, ea variază între 10 și 45 minute, substanțele vegetale necesitînd pentru imbibare completă 20-30 minute, iar lîna, 4 minute. Totuși, dacă durata de 20 minute este considerată ca necesară în procedeele discontinue, la elaborarea unui procedeu continuu pentru benzi și pale pieptănate s-a găsit suficientă o durată de contact de numai 12 secunde.

S-a stabilit de asemenea că imbibarea la o temperatură mai redusă, de exemplu de $10^{\circ}C$, reduce sorbția acidului de către lână, fără influența apreciabilă asupra cantității de acid sorbită de impuritățile vegetale.

Subliniindu-se avantajele unei tratări de scurtă durată, la temperaturi coborîte, se sugerează că acest procedeu ar fi posibil printr-o stropire a lînii cu soluție acidă, urmată de stoarcere

intre role.

Un aspect important in tratarea lînii cu soluția de acid, este influența substanțelor cu activitate de suprafață.

Unele surse arată că auxiliarii permit reducerea concentrației de acid de la 4,5 - 6,7, la 2,5 - 3% și durata de imersare, de la 45 minute la 30 minute, putîndu-se reduce și durata de carbonizare propriuzisă.

Unii agenți de acest fel ar contribui la îndepărtarea din lînă a unei cantități mai mari de soluție la centrifugare, ceea ce ar corespunde unei degradări mai mici.

De asemeni, un conținut de 0,01 - 0,02% agent de udare în baia acidă, determină obținerea unei lîni mai curate, mai albe, mai pufoase.

Dacă se folosesc agenți neionici, aceștia realizează chiar o mărire a rezistenței firelor și a randamentului de filare.

- Stoarcerea materialului după tratarea cu acid sulfuric trebuie să fie uniformă, mai ales în cazul țesăturilor.

- Preuscarea fibrelor stoarse se realizează la temperatura de 50 - 60°C, trecîndu-se la faza următoare, numai dacă materialul are un conținut mic de umiditate.

Încălzirea materialului la temperaturi mai mari de 100°C, în prezența umidității, este nocivă.

După unele cercetări, conținutul de umiditate în timpul arderii, între 2 și 55%, n-ar afecta proprietățile chimice ale lînii. Nu s-a înregistrat modificarea randamentului (materia primă recuperată), nici a solubilității în alcalii, sau a pierderii la neutralizare. Dimpotrivă, influența conținutului de umiditate a lînii în timpul arderii, asupra proprietăților mecanice, este sigură. De exemplu, la o lînă îmbibată cu o soluție de 50 g/l acid sulfuric, lungimea de rupere a variat, funcție de umiditatea în timpul arderii, în modul următor: la un conținut de 2,7% umiditate, corespunzător unei durate de preuscare de 4 ore, lungimea de rupere a fost de 14,9 Km; la umiditatea de 4,4% (o oră preuscare), 13,5 Km; la umiditatea de 11% (0,5 ore preuscare), 13,3 Km. Prezența umidității la ardere slăbește caracteristicile mecanice ale materialului.

S-a stabilit pentru fiecare concentrație de acid umiditatea critică, peste care degradarea fibrei crește vizibil.

Astfel, pentru concentrația de acid sulfuric de 2,5% umiditatea

critică este 50%, pentru 5% este de 40%, iar pentru 7,5% este de 30%. Se observă că umiditatea critică scade cu creșterea concentrației, ceea ce indică nocivitatea carbonizării în cazul prezentei umidității în încălzirea finală.

Si alte surse indică influența preuscării asupra rezistenței la rupere a fibrei, stabilindu-se o coralație între temperatura de uscare și pierderea de rezistență. Uscarea la 50°C nu provoacă pierderi detectabile de rezistență, la o lână tratată 50 secunde, cu un conținut de 6,8% acid. S-a găsit că lina fină este atacată mult mai mult de cât cea groasă, la ridicarea temperaturii, la preuscare.

- Efectul încălzirii finale, atît asupra celulozei, cît și asupra lînii este determinat de temperatură și durată.

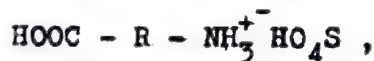
În mod obișnuit, pentru reușita carbonizării, în sensul friabilizării celulozei, este necesară o temperatură de 100°C.

Cu privire la temperatura de ardere, se menționează că aceasta depinde de o serie de factori ca: afinarea lînii, grosimea stratului de lînă, viteza aerului la încălzire, cantitatea de acid reținută de impuritățile vegetale.

Cercetări mai noi arată că arderea la temperatura de 149°C, timp de 3 minute, oferă rezultate optime, stabilindu-se deci principiul arderii la temperatură ridicată și durată scurtă. În aceste condiții, pentru un conținut de 2,7% acid sulfuric și o grosime a stratului de lînă de 40 mm., la o viteză a aerului de 2 m/s, s-a obținut o carbonizare completă a componentelor vegetale.

5.2.2.4. - Tratamente finale carbonizării

În final, este absolut necesară o îndepărtare cît mai riguroasă a acidului sulfuric de pe material. Este vorba de acidul sulfuric legat electrovalent de lînă, după schema:



și cel pătruns în fibră cu apa de umflare.

Prin tratarea cu apă a materialului, acidul sulfuric din apa de umflare se diluează, iar sarea formată se hidrolizează și ea, eliberînd acidul.

Totuși, pentru o hidroliză completă a sării formate, ar trebui un timp foarte îndelungat, de aceea, după spălarea cu apă rece, care îndepărtează o parte din acidul din fibră, urmează un tra-

tament alcalin (10-20 g/l carbonat de sodiu), care contribuie la o îndepărtare mai avansată - prin neutralizare - a acidului rămas în fibră.

Tratarea cu soluții alcaline, fără spălarea prealabilă cu apă, nu este indicată, din cauza căldurii de neutralizare care ar putea provoca degradarea fibrei.

Cercetări recente privind neutralizarea lînii carbonizate, au dus la următoarele concluzii:

- prin adăosul unor substanțe tensioactive în băile de neutralizare se facilitează eliminarea acidului din lîna carbonizată;

- această acțiune este intensificată de umezirea prealabilă a lînii cu substanțe tensioactive, deci de folosirea acestora și la spălarea intermediară.

Cercetările efectuate s-au bazat pe constatarea că cele mai multe proteine au un conținut ridicat de aminoacizi (30-40%) cu lanțuri laterale nepolare. Deoarece aceste lanțuri au o afinitate foarte slabă față de apă, ele prezintă în fază apoasă, tendința de a nu permite accesul moleculelor de apă în fibră. Totodată, lanțurile de proteină se apropie între ele, în fază apoasă, fenomen care a fost numit: „acțiunea hidrofobă reciprocă”.

Transpunînd teoria menționată la lînă, s-a constatat că această acțiune este mult mai redusă în soluții cu conținut de tenside, de cît în mediu apos. Acest fapt a condus la folosirea substanțelor tensioactive, atît la umezirea cît și la neutralizarea lînii.

Influența favorabilă a substanțelor tensioactive în neutralizare, este ilustrată în figurile 5.9 și 5.10

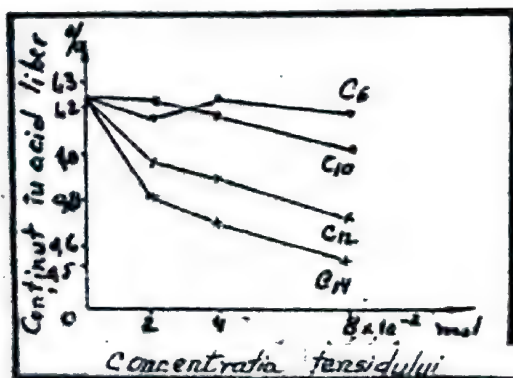


Fig. 5.9. -Influența concentrației diferitelor tenside (cu număr diferit de atomi de carbon), asupra neutralizării.

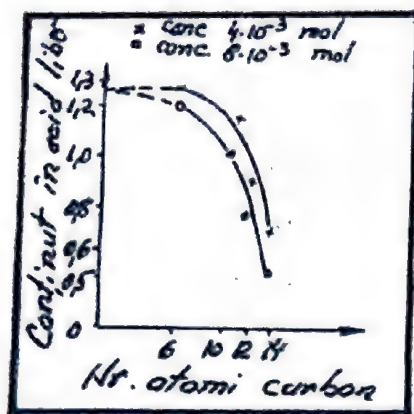


Fig. 5.10 - Influența lungimii lanțului hidrocarbonat a tensidului, asupra neutralizării.

Se remarcă influența pozitivă în procesul de neutralizare, a tensidelor care conțin în lanțul hidrofob un număr mai mare de 10 atomi de carbon.

5.2.2.5. - Alte procedee de carbonizare

Acidul sulfuric poate fi înlocuit cu sulfat acid de sodiu, clorură de magneziu, sau clorură de aluminiu; substanțe care se descompun la temperatura ridicată a procesului, degajând mediu acid.

Pentru folosirea acestor săruri este necesară însă, o temperatură mai mare (120 - 130°C), pentru încălzirea finală.

Trebuie precizat că folosirea acidului clorhidric este mai periculoasă pentru lină de cât cea a acidului sulfuric. Pentru evitarea degradărilor hidrolitice provocate de soluțiile de acid, există procedee de carbonizare cu acid clorhidric gazos, la temperaturi de 90 - 95°C.

5.2.2.6. - Locul carbonizării în fluxul tehnologic

Cu privire la problema carbonizării în fibre sau în țesătură, este hotărâtor procesul de fiare. Pentru filatura cardată este necesară carbonizarea în fibră, iar pentru cea pieptănată, dacă este necesară, carbonizarea se realizează în țesătură.

Pentru articolele care se vopsesc în bucată este preferabilă carbonizarea după vopsire, pentru evitarea inegalităților de vopsire. Este necesară în acest caz, alegerea de coloranți stabili în condițiile carbonizării.

La țesăturile care sînt supuse pîurii, o carbonizare preliminară îngreunează această operație, dar locurile goale rămase după pîure, prin îndepărtarea impurităților celulozice, sînt acoperite în pîure.

5. 2.3 - Albirea lînii

Pentru albirea lînii, în scopul obținerii unui grad de alb înalt și durabil există numeroase procedee, reducătoare, oxidative sau combinate. Gradul de alb obținut și stabilitatea lui depind în mare măsură de procedeul folosit și de culoarea inițială a lînii.

5.2.3.1 - Albirea reducătoare a lînii

- Albirea cu bioxid de sulf este cea mai veche metodă de albire a lînii și prevede menținerea materialului umezit, într-o atmosferă de bioxid de sulf.

Procedeul are o productivitate redusă, necesitînd o durată îndelungată pentru obținerea unui grad de alb satisfăcător. Mărirea gradului de alb poate fi realizată prin ridicarea temperaturii, dar acest lucru este dificil de realizat.

Deși fibra de lînă își păstrează tugeul și luciul, gradul de alb nu este permanent, deoarece sub acțiunea agenților atmosferici, lîna capătă colorația galbenă, datorită reoxidării pigmentilor.

Pe lîngă acestea, bioxidul de sulf prezintă afinitate față de lînă, reținerea lui în material, provocînd un miros neplăcut și persistent.

- Alte metode reducătoare utilizează soluții de bisulfid sau de hidrosulfid de sodiu.

În cazul bisulfidului de sodiu este necesară o cantitate de 20-25% agent de albire, raportat la material, la o durată de 2-6 ore. După albire lîna conține însă acid sulfuros și uneori acid sulfuric, care nu pot fi îndepărtați printr-o simplă spălare, ci necesită o operație de neutralizare.

Hidrosulfidul de sodiu este folosit ca atare sau în amestec cu o cantitate mică de fosfat de sodiu (Blankit I). Concentrația de hidrosulfid folosită pentru albire este de 1-3 g/l, la temperatura de 45-50°C.

Procedeul este util pentru prealbiri necesare vopsirilor în nuanțe deschise.

Albul obținut prin metodele reducătoare este nestabil; în timp, sub acțiunea agenților atmosferici, prin reoxidare, materialul își recapătă colorația inițială.

5.2.3.2 - Albirea cu substanțe oxidante

- Cea mai folosită metodă de albire a lînii este albirea cu apă oxigenată în mediu alcalin, prin care se obține un alb înalt și stabil.

Acțiunea de albire a apei oxigenate se datorează ionului perhidroxil, a cărui concentrație crește cu creșterea pH-ului și care se descompune în final cu eliberare de oxigen molecular (agent activ de albire), care acționează asupra pigmentilor lînii.

Colorația naturală a lînii nu se datorește numai pigmentilor colorați; probabil că în colorația lînii este răspunzătoare și natura cromoforică a unor grupe bisulfidice. Unele disulfuri organice sînt termocromice, devenind colorate la încălzire, în urma întinderii legăturilor disulfidice. Speakman consideră că unele legături disulfidice în lînă, sînt tensionate.

S-a demonstrat de către Harris și Smith, că apa oxigenată atacă grupele bisulfidice, rupînd punțile interlanțuri.

La albirea cu apă oxigenată în mediu alcalin, un grad de alb corespunzător nu poate fi obținut fără o oarecare degradare a fibrei, evidențiată prin indicile - solubilitate în alcalii.

De asemenea, în urma interacțiunii apei oxigenate cu lîna se observă și o micșorare a solzității fibrei. Astfel, la tratarea lînii cu o soluție alcalină de apă oxigenată de 7 vol. la temperatura de 49°C, s-a observat că la creșterea timpului de tratare, solzitatea devine din ce în ce mai mică, fiind însoțită și de o reducere crescîndă a lucrului mecanic necesar întinderii fibrei, cu 30%.

Procesul de albire cu apă oxigenată este puternic influențat de parametri ca: temperatura, durata, pH și concentrație.

Modul de acțiune a acestor factori, după diverși autori, asupra efectului de albire, pe de o parte și a suportului textil, pe de altă parte, este ilustrat în figurile 5.11 - 5.15.

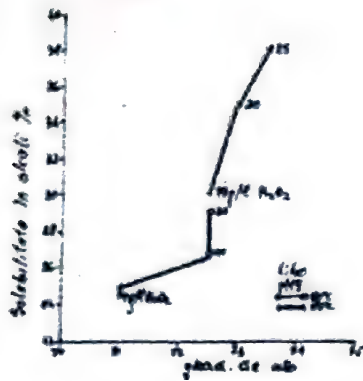


Fig. 5.11 - Dependența gradului de alb și a solubilității în alcalii, a lînii albite, de concentrația apei oxigenate și de temperatura de tratare.

(După Ziegler)

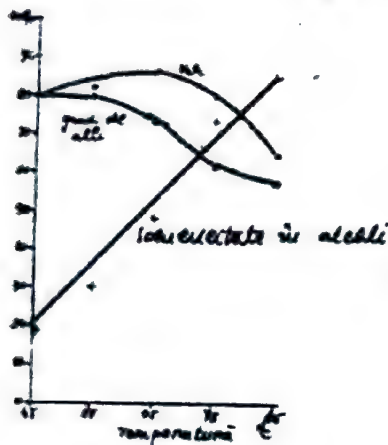


Fig. 5.12 - Corelația dintre consumul de apă oxigenată, grad de alb, solubilitate în alcali și temperatura de tratare.

(după Ziegler)

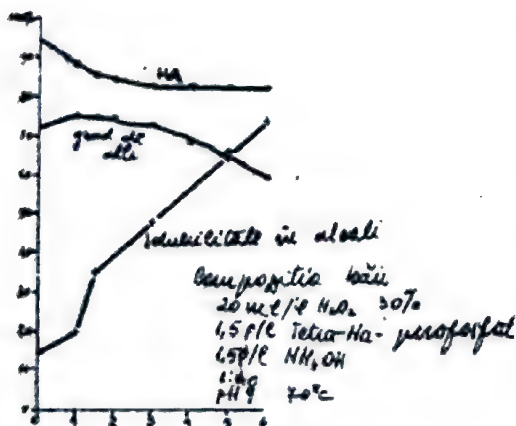


Fig. 5.13 - Dependența dintre consumul de apă oxigenată, solubilitate în alcali și durată de tratare,

(după G. Rosch)

Așa cum reiese din figura 5.11, la temperaturi scăzute

de albire, mărirea concentrației de apă oxigenată contribuie la creșterea gradului de alb. Odată cu creșterea temperaturii, trebuie limitată concentrația agentului de albire, deoarece se remarcă o degradare a suportului textil (scade conținutul de cistină a lînii și solubilitatea în alcali).

Depășirea unei anumite limite de temperatură produce alături de degradarea lînii și o micșorare evidentă a albului de bază, deși consumul de apă oxigenată se mărește (fig. 5.12).

Aceiași acțiune o produce și creșterea duratei peste o anumită valoare, deși consumul de apă oxigenată se mărește (fig. 5.13).

Figurile 5.14 și 5.15 exprimă influența duratei de tratare și a temperaturii soluției de albire, asupra integrității materialului (solubilitate în alcali și conținut de cistină)

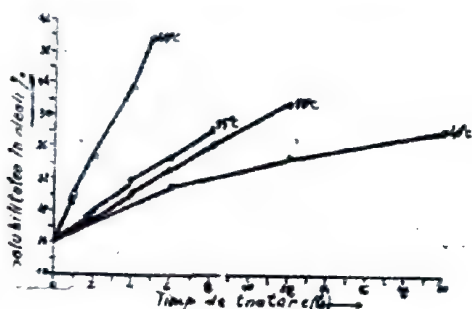


Fig. 5.14- Influența duratei de tratare și a temperaturii, asupra solubilității în alcali (G. Blankenburg).

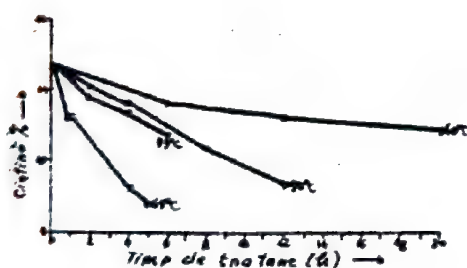


Fig. 5.15 - Influența duratei de albire și a temperaturii, asupra conținutului de cistină (G. Blankenburg)

Se remarcă o creștere a solubilității în alcalii și respectiv o scădere a conținutului de cistină, odată cu creșterea duratei și temperaturii de tratare.

Pentru stabilizarea băilor de apă oxigenată folosite la

albirea lînii, sînt folosiți: fosfați, pirofosfați, oxalați, și licați, amoniac. O acțiune stabilizatoare este dată de proteinele dizolvate în baia de albire. Astfel, o baie de apă oxigenată, stabilizată la 50°C, pierde 25% oxigen activ, în 16 ore în absența lînii și numai 10% în prezența acesteia. Unii stabilizatori din comerț, cu bună eficiență, sînt amestecuri de polipeptide și fosfați.

5.2.3.3 - Albirea continuă a lînii

- Albirea oxidativă. Față de albirea clasică a lînii în mediu alcalin, care durează 5-12 ore, au fost căutate posibilități de albire cu durate scurte. Progrese importante au fost făcute prin folosirea unor auxiliari chimici de tipul Lufibrol W., cu acțiune de protejare a fibrei.

- O primă cale care duce la grade de alb satisfăcătoare, dar nu excelente, folosește ultimul bazin din leviatanul de spălare a lînii, în care se introduce apă oxigenată (5-10 ml/l și Lufibrol W (1-2 g/l). După o stoarcere de 100%, materialul este trecut la uscare, în timpul căreia se desfășoară și albirea. Utilajul trebuie să fie din oțel inoxidabil, reacția florei fiind ușor acidă.

- Un procedeu continuu, de exemplu pentru pale, poate fi realizat prin imbibarea materialului cu soluție care conține: 100 ml/l apă oxigenată 35%; 20 g/l Lufibrol W; 2 g/l NeKamil L.N. După stoarcere 80-100%, palele sînt trecute în camera de încălzire, durata tratamentului termic fiind dependentă de temperatura aleasă.

S-a stabilit pentru fiecare temperaturi anumite durate, după cum urmează: la 100°C - 4-5 min.; la 90°C, 8-10 min.; la 80°C, 15-20 min., la 70°C, 35-45 min.; la 60°C, 80-120 min.; la 50°C, 200 min. De altfel, albirea se produce și la 20°C, dar necesită o durată de 12 - 15 ore.

Alegerea temperaturii optime se face ținînd seama de faptul că la temperaturi mai mari se produce și o ușoară îngălbenire și o degradare a fibrei. Efectul cel mai bun de alb se obține la 50 - 60°C. Practic, o temperatură de 70-80°C, permite timpi utili într-un procedeu continuu.

Cu soluția de albire indicată mai sus se obțin rezultate bune și în procedee semicontinue imbibare-depozitare, la țesături. Procedul poate fi aplicat și la fire.

- Albirea reductivă și combinată. Produsele reducătoare pe bază de ditionit de sodiu stabilizat, de exemplu Blankit, nu pot fi folosite în albirea continuă din cauza nestabilității lor în mediu acid. Sînt utile însă sărurile de zinc ale acidului formaldehid-sulfoxilic, de tipul Decrolin.

Materialul este imbibat cu o soluție ce conține Decrolin (5-10%) după care urmează tratamentul termic a cărui durată depinde de temperatură. La 95°C durata este de 10 min., iar la 100° , 5 min. Sînt utile adaosuri de Trilon B care poate înlocui Lufibrolul.

- Albirea combinată în flux continuu, constă dintr-un tratament cu apă oxigenată, a cărui durată depinde de temperatură, urmat de o albire reductivă cu Decrolin. Efectul de alb este mai bun, dar lîna prezintă o solubilitate în alcalii mai mare.

- Procedee de albire rapidă. Posibilitățile de albire în mediu acid, pe bază de acid peracetic, elaborate pentru fibre celulozice, au sugerat ideea folosirii peracizilor la albirea lînii. Totuși, încercările de aplicare a acidului peracetic nu au dat rezultate corespunzătoare, observîndu-se îngălbenirea lînii și cheratinizări.

Rezultate bune au fost obținute cu acid performic și anume, prin formarea acestuia din amestecuri de formol și apă oxigenată.

Acidul performic obținut din acid formic și apă oxigenată nu este suficient de stabil și folosirea lui este legată de unele greutăți. Astfel, reacția dintre acidul formic și apa oxigenată este puternic exotermă și este necesară răcirea continuă, pentru ca temperatura să nu treacă de $20-25^{\circ}\text{C}$.

Din amestecuri de apă oxigenată 35% și formol 30% se obține acid performic de bună stabilitate, care poate fi manipulat fără greutăți și în cantități mai mari. Reacția este catalizată cu acid sulfuric.

Stabilitatea soluției obținute, după indicațiile date, se explică prin faptul că acesta conține alături de acid performic și acid formic și formol. Se mai formează și un peroxid dioximetilolic, care în mediu acid este mult mai stabil de cît în mediu alcalin, avînd probabil și o acțiune de albire. La folosirea soluției de acid performic se mai adaugă și un stabilizator, de tipul Trilonului B, sau polifosfați.

5.3. - Piuarea țesăturilor de lână

Piuarea este o operație importantă în tehnologia de finisare a țesăturilor și uneori a tricoturilor din lână, hotărînd în cea mai mare parte caracteristicile produsului finit.

Prin piuare se înțelege operația prin care țesătura de lână este supusă unei acțiuni mecanice (de frecare, lovire și presare), concomitent cu acțiunea umidității și temperaturii, în scopul obținerii unui suport cu un strat superficial termozolator, densitate, rezistență și uniformitate a aspectului mai mare.

Ea trebuie diferențiată de operația de „impislire”, prin care un material nefilat este supus acțiunilor mecanice, umidității și temperaturii, în scopul îmbinării intime a ansamblului fibros și al formării unei pături omogene.

5.3.1. - Influența factorilor structurali ai fibrei de lână, asupra capacității de impislire

Pentru explicarea impislirii lînii în timpul piuării, s-a considerat că structura solzoasă a acesteia este factorul hotărîtor.

- O primă teorie, elaborată de O.Witt considera că interpenetrarea solzilor a două fibre așezate paralel, dar cu vîrfurile uneia în dreptul rădăcinii celeilalte, ca bază a impislirii. O analiză microscopică a unui material de lână impislit, a arătat însă că așezarea paralelă a două fibre, pe o distanță mai lungă și în condițiile indicate, este un caz rar. În plus, este stabilit că proeminențele solzilor prezintă numai a douăzecea parte din diametrul fibrei.

Ulterior, au fost elaborate teorii, care pornind tot de la structura solzoasă a fibrei de lână, consideră și alte fenomene importante în impislire a fibrelor de lână și anume:

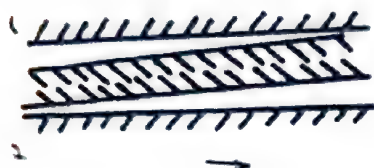
- Mișcarea fibrei - migrabilitatea - determinată de alungirea pe care o suferă la o solicitare mecanică și de revenirea - contractarea - ce urmează după încetarea solicitării. Migrabilitatea fibrelor, identificată de chimistul francez Monge, a fost regăsită și de Lobner, Arnold, Rogovin, Speakman.

Datorită structurii solzoase, fibra de lână se mișcă într-un singur sens, aceluși al rădăcinii. În spre vîrf, mișcarea fibrelor este împiedicată de deschiderea solzilor. Fibra de lână va prezenta forțe de frecare diferite în cele două direcții -

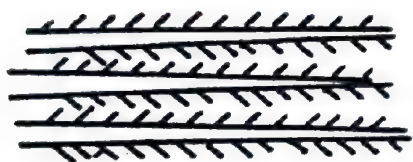
spre vîrf și spre rădăcină.

Fibre ce urmează să se întindă sau să se contracte este în contact cu alte fibre, cu o suprafață de contact mai mare sau mai mică, funcție de încîlcirea materialului fibros.

Dacă cele două fibre în contact sînt orientate în opziție (fig. 5.16 a) și dacă admitem că fibra 1 este fixă și fibra 2 solici-
tată la întindere, conform sensului săgeții, fibra 2 tinde să



a



b

Fig. 5. 16

se contracte la încetarea solici-
tării. Dar porțiunea din fibra 2
care se contractă nu se va putea
deplasa în sens opus, deoarece
solzii s-ar interpătrunde oprind
această mișcare.

În cazul în care fibra este înveci-
nată cu fibre orientate în același
sens (figura 5.16 - b), deși nu
mai poate fi vorba de o interpă-
trundere a solzilor ca în cazul
precedent, totuși și în acest caz
se manifestă o forță de frecare
mai mică, în deplasarea fibrei
spre rădăcină, de cît spre vîrf.

Deci migrarea fibrelor într-o singură direcție este
momentul principal în procesul de piuare.

- Încîlcirea și imobilizarea parțială a fibrelor este
un al doilea moment care provoacă fenomenul de piuare.

Fibrele deplasîndu-se spre suprafața țesăturii, vor în-
talni alte fibre, pe care va trebui să le ocolească. Ținînd cont
de ondulara fibrelor de lînă și de aceste ocoliri, se explică
cu ușurință încîlcirea fibrelor la suprafața țesăturii. Fibra
va înceta să migreze, atunci cînd încîlcirea ei față de fibrele
învecinate devine atît de intensă, încît devine imposibilă o de-
plasare relativă. Dar și în acest moment nu poate fi vorba de o
agățare a fibrelor prin intermediul solzilor, deoarece acțiunea
unei forțe în direcția rădăcinii fibrei, ar „decupla” cele două
fibre în imobilizate doar prin interpătrunderea solzilor.

Această împielire a fibrelor pe suprafața țesăturii are
ca efect un tușeu mai plăcut, aspect mai uniform, dar nu justi-

fică celelalte efecte de piuare, ca de exemplu, contractarea în lungime și în lățime a țesăturilor. Acestea pot fi explicate prin cel de al treilea moment de bază a piuării, și anume:

- Lichidarea tensiunilor interne incluse în țesătură în timpul prelucrărilor mecanice se realizează prin umflarea fibrelor.

Lichidarea tensiunilor latente - fenomen care apare ori de câte ori fibra este supusă umflării - prezintă o primă treaptă în îndesarea - apropierea fibrelor și firelor în cadrul țesăturii. Fibra migrând în interiorul firului, sau între fire în interiorul țesăturii, va întâlni în drumul ei, foarte des, alte fibre, pe care le va ocoli ușor, ținând cont de starea ei umflată. În acest mod, fibra se va scurta cu atât mai mult, cu cât va fi obligată să ocolească mai multe fibre, deci se va ondula mai puternic. Cu cât o fibră va străbate un spațiu mai mare datorită migrării, cu atât ea va ajunge mai ușor cu rădăcina ei la suprafața firului vecin, sau va pătrunde chiar în acest fir. Fibra va putea migra mai departe, chiar dacă vârful ei este imobilizat în interiorul firului, datorită posibilității de întindere a fibrei de lână, în stare umedă, cu 60-100%.

Datorită acestei proprietăți a fibrei de lână, se evită pe de o parte ruperea fibrei, iar pe de altă parte crește considerabil tensiunea din interiorul firului. Această stare tensionată, fiind o stare labilă, tinde să fie lichidată de contractarea fibrelor. Fibra fiind însă imobilizată într-unul din fire și putând migra doar într-o singură direcție, va apropia prin contractare cele două fire. Această operație de apropiere prin contractare, este mult favorizată de apropierea firelor, datorită acțiunii mecanice exercitate de organele de lucru ale mașinii de puiat.

Asupra acestor trei momente din timpul piuării acționează factorii structurali specifici ai fibrei de lână, singura fibră cu proprietăți specifice de piuare.

Acești factori specifici sînt: structura morfologică a fibrei și structura chimică a fibrei.

5.3.1.1. - Influența structurii morfologice a fibrei

Din punct de vedere morfologic, la fibra de lână se deosebesc trei straturi:

- stratul medular, care lipsește la lănușile fine și

care nu are nici o legătură directă cu procesul de puiare,

- stratul cortical, care imprimă întregii fibre proprietați elastice, fiind stratul predominant,
- stratul solzos, care participă direct în procesul de împielire.

-Influența stratului solzos asupra puiării. Stratul solzos, cu o grosime de $1-2\mu$ se compune din trei părți:

- epicuticula, rezistă la acțiunea agenților chimici
- exocuticula
- endocuticula

Se admite că stratul solzos formează un strat celular continuu, cu proeminențe solzoase, de $1/20$ față de diametrul fibrei. Acești solzi determină un coeficient de frecare diferit în cele două direcții ale fibrei (în spre vîrf și rădăcină) Speakman, pentru a caracteriza mai precis forța de frecare între fibre, deci migrabilitatea într-un singur sens, a introdus noțiunea de „solzitate”, notată cu „S”.

Se știe că forța de frecare într-o mișcare de alunecare este direct proporțională cu forța normală pe suprafața de alunecare.

$$\text{Deci, } F = \mu N \quad (5.17)$$

unde: F - forța de frecare

- coeficient de frecare
- forța normală pe suprafața de alunecare.

$$\text{Cum, } \mu = \operatorname{tg} \theta$$

$$F = N \operatorname{tg} \theta \quad (5.18)$$

unde: θ - unghi de frecare, sau alunecare.

Dacă θ_1 reprezintă unghiul de alunecare în cazul mișcării de la rădăcină la vîrf și θ_2 - unghi de alunecare de la vîrf la rădăcină, solzitatea fibrei poate fi exprimată astfel:

$$S = \frac{\operatorname{tg} \theta_1 - \operatorname{tg} \theta_2}{\operatorname{tg} \theta_1} \cdot 100 \quad (5.19)$$

$$\text{iar } \operatorname{tg} \theta = \frac{F}{N} \quad (5.18)$$

$$S = \frac{F_1 - F_2}{F_1} \cdot 100 \quad (5.20)$$

Cum forța de frecare este mai mare de la rădăcină spre vîrf, $F_1 > F_2$ și $S > 0$.

Rezultă deci că solzitatea, direct proporțională cu capacitatea de împîslire, va fi cu atât mai mare, cu cît forța de frecare în direcția rădăcină \rightarrow vîrf, este mai mare.

Ulterior, Mercer și Makinson au ajuns la aceeași concluzie, considerînd ca măsură a capacității de împîslire a lîinii, efectul de frecare direcțional - „F”.

$$F = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \quad (5.21)$$

unde: μ_1 - coeficient de frecare de la rădăcină spre vîrf,
 μ_2 - coeficient de frecare de la vîrf spre rădăcină.

Se consideră că o fibră are o capacitate bună de împîslire, pentru $F = 0,07$ și redusă, pentru $F = 0,01$.

În practică, deoarece F este mai sensibil la schimbările numărătorului, este luat de multe ori, el singur drept o măsură a efectului de frecare direcțional.

Deci, pentru a mări efectul de piuare, va trebui să mărim F_1 în comparație cu F_2 . Aceasta se realizează prin umflarea rea fibrei, cînd extremitățile solzilor se îndepărtează mai mult de suprafața fibrei și crește valoarea forței de frecare în direcția rădăcină \rightarrow vîrf.

Astfel, la o lîină merinos, s-a găsit în stare uscată o valoare a solzității $S = 59,4\%$, în timp ce sub apă, $S = 69,5\%$.

- Influența deosebirilor de proprietăți între cortex și stratul solzos. Cu toate că stratul solzos are o structură asemănătoare cu cea a cortexului, el prezintă anumite deosebiri importante pentru procesul de împîslire. Cîteva deosebiri de compoziție între fibra luată ca un tot (în care predomină cortexul) și stratul solzos, sînt redată în tabelul 5.

Tabelul 5.

Compozenți	Lîină netratată %	Strat solzos %
- sulf	3,5	5,42
- cistină	12,2	20,3
- azot	16,67	15,17

arginină	8,6	4,8
tirosină	6,1	3,3
serină	9,5	11,2

Se observă că, în stratul solzos se găsește o cantitate mai mare de sulf și de cistină, deci aici există un număr mai mare de legături bisulfidice, care conferă stratului solzos o rigiditate mai accentuată.

Deosebiri apar și din punct de vedere al aranjării macromoleculelor. În timp ce cortexul este format din molecule orientate, stratul solzos prezintă o structură amorfă.

Din aceste cauze, stratul solzos și cel cortical prezintă proprietăți elastice diferite. În timp ce cortexul recapătă repede lungimea inițială, după înlăturarea forței de întindere, stratul solzos fiind mai rigid, mai apropiat de domeniul plastic, revine mai încet. Restabilirea întârziată a stratului solzos, provoacă ondularea fibrei, care la rândul ei favorizează împislirea și imobilizarea parțială a fibrelor.

Formarea încrețiturilor se datorește însă nu numai proprietăților elastice diferite, ci și capacităților diferite de umflare, care își au originea, tot în numărul diferit de punți cistinice neionizabile în mediu de puare. În timp ce celulele stratului de bază se umflă și se scurtează, cuticula își menține lungimea inițială.

O altă cauză în formarea încrețiturilor este relaxarea diferită a tensiunilor latente dintre cele două straturi. În cazul unui strat solzos bine dezvoltat, datorită rigidității sale, scad proprietățile elastice ale întregii fibre și deci și tendința de încrețire. În schimb, când stratul solzos este slab dezvoltat sau degradat, el nu opune rezistență manifestării elastice a stratului cortical, iar întinderea și contracția se produce mai mult sau mai puțin liniară, fără încrețituri.

5.3.1.2. - Influența structurii chimice a lînii

Proprietățile elastice ale fibrelor de lînă sînt condiționate în mare parte de structura chimică a macromoleculelor și de asamblarea lor în fibrile. F.I. Sadov atribuie structurii chimice importanța primordială în procesul de puare.

Keratina, substanța de bază a fibrei de lînă, este o proteină fibroasă, puternic ramificată. Legăturile transversale prezintă 50% din greutatea totală a macromoleculei Keratinei.

Lanțul macromolecular al keratinei fiind hotărâtor influențat de catenele laterale, se găsește în stare cutată, corespunzătoare în același timp unei stări energetice minime, reprezentând astfel și forma cea mai stabilă (α -keratina)

Prin acțiunea mecanică în timpul piuării, macromolecula polipeptidică este întinsă, însă odată ce forțele de întindere își încetează acțiunea, datorită atracției electrostatice între grupele bazice și cele acide ale aminoacizilor, lanțurile tind să-și recapete starea inițială, cutată.

Deși proprietățile elastice sînt o cauză directă a formei cutate a lanțului macromolecular, pentru analiza influenței structurii chimice asupra piuării, trebuie luate în considerare și alte elemente structurale. Astfel, deosebit de importante sînt legăturile intermoleculare.

În timp ce legăturile ionice sînt rupte în timpul umflării fibrei, legăturile bisulfidice rămîn intacte, în măsura în care pH-ul mediului nu trece peste 10. Prin desfacerea parțială a legăturilor ionice, lanțul macromolecular primește un grad mai mare de libertate, putînd fi mai ușor tensionat. Nedesfacerea legăturilor bisulfidice în mediu obîgnuit de piuare, și preponderența acestor legături în stratul solzos, îi conferă pe de o parte o stabilitate mai mare față de agenții exteriori, iar pe de altă parte îi micșorează proprietățile elastice, în comparație cu cortexul, favorizînd încrețirea.

Sub acest aspect, este mai ușor de explicat de ce fibrele de lînă groase, cu un strat solzos și medular bine dezvoltat, în care cortexul rămîne în urmă față de celelalte straturi, se piuază mai greu, fiind mai puțin elastic.

Un alt element structural important este existența atomilor liberi, ca atomii de azot sau oxigen, capabili să lege prin legături polare apa. Posibilitatea aceasta de atragere și legare a apei este factorul principal în umflarea fibrei, determinînd direct elasticitatea acesteia, în mediu umed.

5.3.2. - Influența condițiilor de tratare asupra piuării

5.3.2.1. - Umiditatea

Umiditatea este un prim factor care favorizează impîslirea, deoarece umflarea determinată de ea mărește solzitatea fibrei. Toate valorile coeficienților de frecare

directionali sînt mai mari sub apă, de cît în stare uscată. Pe de altă parte, prin umflare fibra se contractă și, prin lichidarea tensiunilor latente, tinde să se onduleze, ceea ce favorizează împielirea.

5.3.2.2. - pH -ul soluției de piure

O importanță deosebită în procesul de piurare o are pH - ul soluției, prin influența sa directă asupra legăturilor intermoleculare și deci asupra însușirilor elastice ale fibrelor.

În zona izoelectrică, de pH 4-8, fibra de lînă prezintă cea mai mare stabilitate, rigiditate și proprietăți elastice minime. Aceasta se explică prin existența unui număr maxim de legături ionice interlanțuri, care face ca macromoleculele Keratinice să prezinte un grad minim de libertate.

În afara zonei izoelectrice, legăturile ionice tip sare sînt desfăcute, apar grupări încărcate electric, de tipul $^+\text{NH}_3$ sau $^-\text{COO}^-$, libere, care favorizează atracția și legarea moleculelor polare de apă, atât electrostatic, cît și osmotic, în spațiile intra și interfibrilare.

În acest mod, macromoleculele capătă un grad mare de libertate, conferind fibrei proprietăți elastice mărită, deci o migrabilitate mărită.

Pe de altă parte, prezența grupelor încărcate electric cu același semn, micșorează atracția electrostatică între centrele polare ale lanțului polipeptidic, ceea ce contribuie de asemenea, la scăderea rigidității fibrei.

Modul cum influențează pH - ul mediului, lucrul mecanic necesar întinderii fibrei, se poate urmări în figura 5.

care exprimă corelația dintre reducerea lucrului mecanic pentru întinderea fibrei cu 30%, în funcție de pH.

Se observă că în mediu acid, reducerea maximă a lucrului mecanic se găsește la un pH apropiat de 1, în mediu alcalin peste pH 10, scăderea acestuia crește nelimitat.

Lipsa unui maxim în mediu alcalin se datorește posibilității de degradare a fibrei în acest mediu.

La un pH mai mare ca 10, în afară de legăturile tip sare, sînt desfăcute și legăturile bisulfidice, contribuindu-se la trecerea fibrei în domeniul plastic, cu limită - dizolvarea fibrei

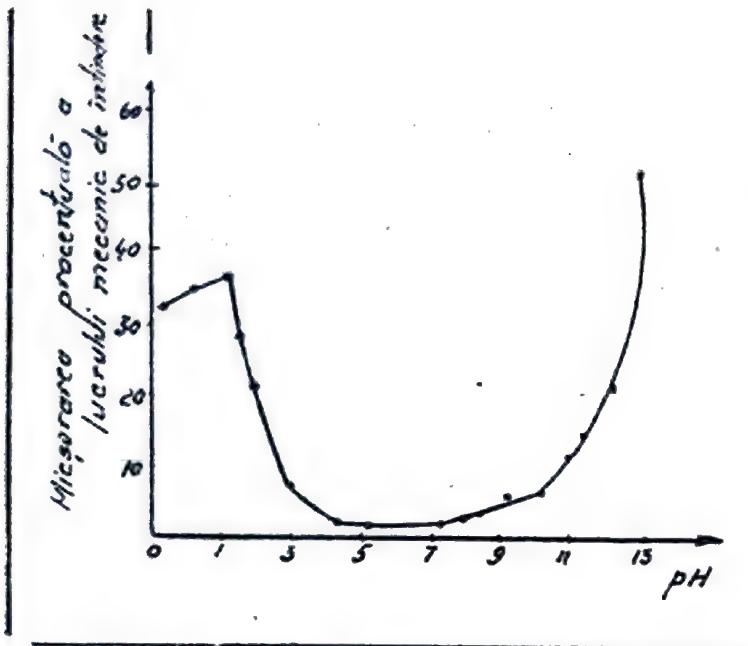


Fig. 5.17

Corelația dintre scăderea lucrului mecanic de întindere a fibrei și pH-ul soluției de piuare.

O influență hotărâtoare a reacției mediului, se manifestă asupra proprietăților elastice ale fibrei, și anume, asupra alungirii și revenirii acesteia. În general se observă o întârziere a revenirii față de alungire, delimitându-se, pentru fiecare caz o histereză. Cu cât revenirea întârzie mai puțin față de alungire, cu atât suprafața mărginită de curbele ce caracterizează cele două fenomene, este mai mică (histereza mai mică), deci fibra prezintă proprietăți elastice mai bune.

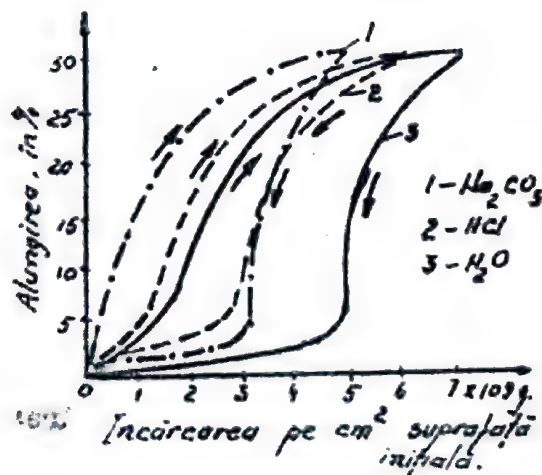


Fig. 5.18

Influența pH - ului asupra histerezisului fibrei de lână.

Incercările s-au efectuat în mediu acid de pH 1,6 (realizat cu acid clorhidric), în domeniu izoelectric de pH 5,5 și alcalin, pH 10,7 (realizat cu carbonat de sodiu), la temperatura de 25°C. Se observă că lina prezintă histereza cea mai mică în mediu acid, ceva mai mare în mediu alcalin și cea mai mare, în mediu izoelectric.

Dacă se consideră, ca măsură a efectului de piurare și contractarea țesăturii, ne putem aștepta, datorită corelației acesteia cu elasticitatea fibrei, să obținem diagrame de corelație în funcție de pH-ul mediului, asemănătoare celor din figura de mai sus.

Intr-adevăr, graficul din figura următoare ilustrează această asemănare, deci contractarea minimă a țesăturii în zona izoelectrică (pH 4-8); în zona acidă, contractarea este maximă la pH 1, iar în zona alcalină, la pH 10.

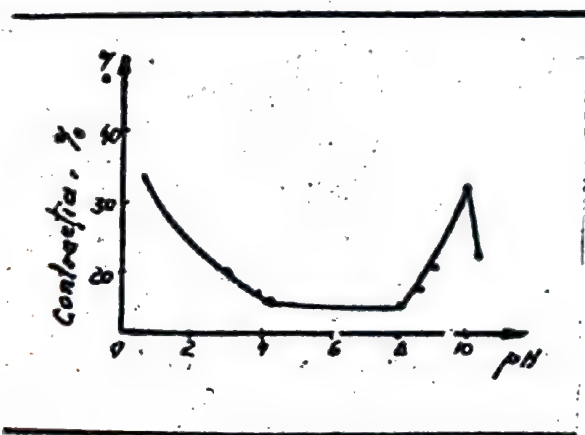


Fig. 5.19

Influența pH-ului soluției de piuat, asupra contractării țesăturii.

O alură deosebită prezintă diagrama contractării în medii cu pH mai mare ca 10, datorită scăderii proprietăților elastice ale fibrei, prin ruperea punților cistinice.

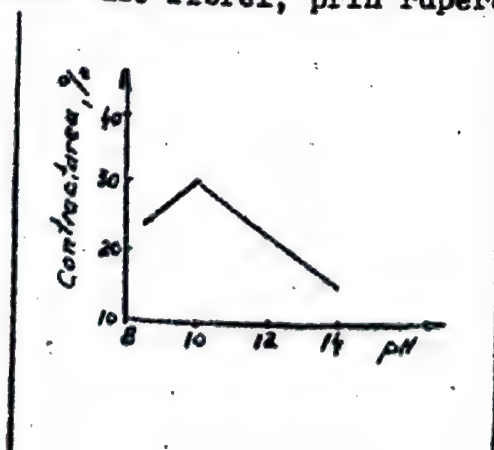


Fig. 5.20

Contractarea țesăturii în mediu alcalin.

5.3.2.3. - Temperatura soluției de piure

Acest indice influențează direct capacitatea de umflare a fibrei, prin mărirea energiei cinetice a macromoleculelor. Creșterea temperaturii favorizează numai pînă la un moment dat piurea, deoarece o creștere excesivă a acesteia, duce la hidroliza punților cistinice; apare același inconvenient, ca la piurea la un pH mai mare de cît 10.

Temperatura la care se realizează un efect de piure maxim, la o degradare minimă a fibrei, este de 40°C .

Modul cum influențează temperatura umflarea fibrei, în corelație și cu pH-ul mediului, se poate urmări în figura 5.21 iar dependența histeresisului de temperatură, este redată în figura 5.22.

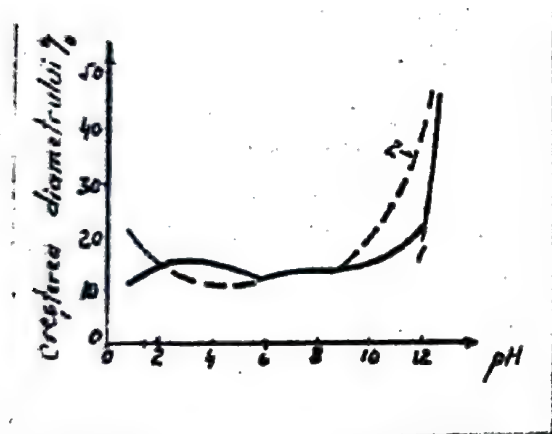


Fig. 5.21

Umflarea lînii în funcție de temperatura și pH-ul soluției de piure:

- 1 - 20°C
- 2 - 70°C .

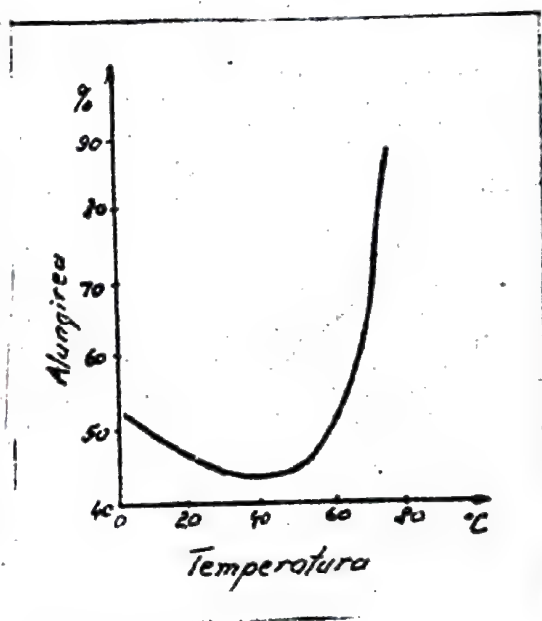


Fig. 5.22

Dependența histeresisului fibrei, de temperatură.

Datele ilustrate în figurile de mai sus se referă la un mediu alcalin, care în sine favorizează hidroliza punților cistinice. În mediu neutru și acid, acest pericol este mai mic. Astfel, la un pH de 5,4, temperatura se poate ridica pînă la 60°C .

5.3.3. - Influența naturii fibrelor, structurii firelor și țesăturii, asupra puiării

5.3.3.1 - Influența naturii și caracteristicilor fibrelor.

Acești indici influențează diferit capacitatea de puiare a materialului.

- Finetea fibrei, ca rezultat al structurii chimice și morfologice a acesteia, va influența capacitatea de puiare. Astfel, o lână fină are proprietăți de împielire superioare, față de lână groasă. În ultimă instanță, capacitatea normală de puiare a lânărilor fine se datorește unei solzități și elasticități mai bune.

- Lungimea fibrei, influențează în mod contradictoriu puiarea. Pe de o parte aceasta scade cu creșterea lungimii, datorită scăderii gradului de libertate și a posibilității de migrare a fibrei, iar pe de altă parte, crește contractarea fibrei exprimată prin lungimea absolută de contractare, determinând o mărire a efectului de puiare, printr-o migrare mai rapidă, la o acțiune mecanică constantă.

În cazul lânărilor fine, lungimea fibrei joacă un rol secundar față de solzitate și ondulare, capacitatea de puiare, scăzând, cu creșterea lungimii fibrelor.

La lânăle groase și semigroase, neondulate, se observă o creștere a capacității de puiare, cu creșterea lungimii fibrei. De asemeni, capacitatea de puiare este legată de o lungime minimă de fibră. Lungimile de fibră sub 20 mm., prezintă o capacitate de împielire foarte redusă.

- Ondulația fibrelor influențează direct capacitatea de puiare. Un moment hotărâtor din puiare este încălcirea și imobilizarea parțială a fibrelor.

Practica a arătat că fibre mai ondulate au o capacitate de puiare mai mare.

Ondulația fibrelor joacă un rol important și în mărirea forței de frecare dintre fibre, solzitatea fiind direct proporțională cu ea.

Aceste afirmații rezultă și din tabelul de mai jos; ondulația a fost determinată prin diferența de lungime dintre fibrele întinse și libere.

Tabelul 5.4 - Influența puiării, de către caracteristicile fibrei de lână.

Ondulația %	Finețea	Capacitatea de piuare (Kg/g)	Capacitatea de umflare (%)	Variația diametrului după umfla- re (%)
8,1.	20,1	20,2	22,6	3,0
5,8	19,4	17,9	22,5	2,5
5,2	22,2	9,1	25,0	3,2
4,9	21,0	13,4	24,2	2,8
3,5	33,0	9,3	38,3	5,3
3,05	30,6	2,9	33,5	2,9

- Locul fibrei în cojoc influențează și el capacitatea de piuare. Cu cât fibra de lână se va găsi în cojoc într-un loc mai protejat, cu atât stratul solzos va fi mai puțin modificat, putându-se manifesta în procesul de piuare, ca atare. Sub acest aspect are o influență asupra capacității de piuare și faptul dacă lina este sănătoasă și animalul a fost nutrit în mod constant.

- Compoziția amestecului de filare influențează capacitatea de piuare, după cum urmează:

- În cazul celofibrei, nu se poate vorbi de o proprietate de împislire sau piuare, deoarece ea nu posedă capacitatea de migrare într-un singur sens.

Datorită acestui fapt, într-un amestec lână - celofibră, numai lina va migra spre exterior, iar celofibra va rămâne spre centrul firului. De aceea, un conținut până la 20-25% celofibră în amestec, nu va influența simțitor capacitatea de piuare.

Trebuie însă ținut seama de caracteristicile celofibrei și anume: capacitate de umflare mare și rezistență redusă în stare umedă.

- Fibrele proteice artificiale, deși lipsite de structura solzoasă, în urma unei tratări alcaline se gonflesc, devenind suple și se încălcesc ușor, prezentând o oarecare capacitate de piuare.

- Fibrele sintetice, nu posedă capacitate de împislire, împiedicând chiar și piuarea lînii, în ordinea: fibre po-

liacrilonitrilice, poliesterice, poliamidice. Incetinirea piuării se resimte începînd cu un conținut de 10-20% fibre sintetice în amestec.

- Operațiile tehnologice anterioare aplicate fibrelor de lînă, influențează capacitatea de piuare, după modul în care au fost realizate aceste operații.

Neconduse corect, ele duc la modificarea proprietăților elastice, sau a coeficientului de frecare a fibrei.

În principiu, orice degradare a fibrei are drept urmare o scădere a elasticității ei.

O influență dăunătoare asupra piuării, o are ruperea punctelor cistinice, în diferitele operații tehnologice, ca de exemplu, în spălarea lînii brute într-un mediu cu pH prea mare. Prin ruperea punctelor cistinice, se micșorează capacitatea de revenire a fibrei după întindere.

Inhibitor asupra piuării acționează și fixarea accidentală a lînii în aceste operații, micșorîndu-se astfel considerabil proprietățile elastice, cum și capacitatea de umflare.

La o modificare a structurii interne a fibrei, contribuie și diferitele procese de vopsire. Astfel, vopsirea cu coloranți de crom, datorită creierii unor legături transversale suplimentare între lanțurile Keratinice, micșorează capacitatea de piuare cu 10-15%.

5.3.3.2. - Influența structurii firelor

Tesăturile din fire cardate se piuază mai ușor de cît cele din fire pieptănate. Firele mai groase și mai puțin răsucite favorizează de asemeni procesul.

În cadrul unui fir, fibrele fiind suficient apropiate, scăderea forței de frecare între fibre prin micșorarea torsiunii, are o influență secundară.

5.3.3.3. - Influența structurii țesăturii

Textura țesăturii influențează piuarea în următorul mod: Tesăturile cu flotări lungi - lrgături diagonal sau atlas - se piuază mai ușor de cît cele cu flotări scurte.

Tesăturile prea dese se vor piua mai greu, iar cele prea rare vor avea o durată de piuare prea mare, ceea ce va determina o creștere a cantității de deșeuri la piuare.

Tesăturile în care firele de urzeală și cele de bățatură prezintă sensuri diferite de răsucire, se piuază mai bine

de cît țesăturile cu același sens de răsucire în ambele sisteme de fire.

În concluzie, se poate afirma că toți factorii care favorizează libertatea de mișcare a fibrelor în fir și a firelor în țesătură, influențează în bine capacitatea de piuare.

5.3.4. - Considerații practice la procesul de piuare

Indicațiile pentru regimul tehnologic de piuare, pornind de la multiplicitatea de influențe ce intervin, se referă la următorii factori care determină procesul și anume:

- compoziția soluției de piuare;
- raportul de flotă;
- temperatura
- acțiunea mecanică
- modul de umezire a materialului;
- durata procesului;
- locul procesului de piuare, în fluxul tehnologic de finisare a articolului respectiv.

5.3.4.1. - Compoziția soluției de piuare

Din analiza influenței condițiilor de tratare, rezultă avantajele piuării atât în mediu alcalin, la pH mai mare ca 8, cît și în mediu acid, la pH mai mic de cît 4. Zona de pH 4 - 8 este puțin favorabilă piuării.

- Piuarea neutră. În cazul în care țesătura conține și celofibră, în proporție relativ mare, se evită atât alcalinitatea, cît și aciditatea, ținînd seama de sensibilitatea celofibrei în aceste medii. Se practică în aceste cazuri așa numita „piuare neutră”, cu soluții la pH-uri în jurul lui 7.

Procesul decurge în acest caz mai lent; se folosesc produse de tipul alcoolilor grași sulfatați (A.G.S.), sau cele de condensare a acizilor grași.

- Piuarea acidă, deși pare mai indicată este totuși mai rar folosită, pentru țesături. Este practică însă, pe scară largă, la împîslirea materialelor nefilate: pîsle, cloguri de pîlării.

Pentru piuarea acidă se folosește în mod obișnuit acid sulfuric 4%, sau acizii formic (2-5%) și acetic (8-10%). Rezultate interesante se obțin prin folosirea acidului fosforic, la un pH 3, sau mai mic.

În cazul piuării acide, trebuie avut în vedere, faptul

că în acest mediu lina acționează ca un tampon, micșorând aciditatea mediului, așa cum reiese din tabelul următor:

Tabelul 5.5

Acidul	pH - ul soluției înainte de piure	pH - ul soluției după piure
acid sulfuric	2,4	4,7
acid formic	2,6	4,2
acid acetic	2,8	4,2
acid sulfonic	2,4	5,8

Acidul sulfonic se folosește în cazul unei piuri în mediu slab acid, așa zisa „piure izoelectrică”
De obicei se utilizează un alchil naftalen sulfonic, sau uleiuri minerale sulfonate, obținute din gudroane acide. Concentrația acidului alchil naftalen sulfonic utilizată, este de 25-50 ml/l ceea ce reprezintă la început un pH de 2,4 - 2,8, iar după înmuiere, un pH de 5,5 - 5,8.

În mediu puternic acid, pot fi folosiți și alcooli grași sulfatați, care favorizează piurea, datorită acțiunii de lubrefiere, cum și acțiunii de umectare, care facilitează pătrunderea soluției în țesătură.

În piurea acidă, pot fi folosiți și agenții neionogeni.

Deși piurea acidă prezintă avantaje importante ca: durată de piure mică, posibilitatea obținerii unui tuseu suficient de plin și menajarea maximă a fibrei, este mai puțin folosită, datorită inconvenientelor opuse: tuseu aspru, necesitatea unei spălări anterioare și a unei umeziri uniforme, corodarea accentuată a utilajului.

- Piurea alcalină, folosită preponderent pe scară industrială, oferă avantaje ca:

- posibilitatea folosirii uleiului din filatură;
- micșorarea duratei procesului tehnologic total de finisare, prin eliminarea spălării anterioare;
- tuseu mai moale.

Sigur că, procesul de piure alcalină prezintă și unele deficiențe, de multe ori corijabile, ca:

- îngălbenirea țesăturilor albe în cazul unei ape dure, prin formarea săpunurilor de calciu și magneziu;

- imposibilitatea obținerii în unele cazuri a unei țesături suficient de plin;

- degradarea materialului, ce se manifestă prin micșorarea rezistenței la rupere și frecare.

Pentru piuarea alcalină, se folosesc de regulă soluții de carbonat de sodiu, sau carbonat de sodiu și săpun.

La piuarea țășăturilor crude, („în grăsime”), dacă uleiul de tors, care este un amestec de ulei mineral, ulei de ricin sulfat și acizi naftenici neutralizați cu amoniac, este saponificabil, se poate folosi numai o soluție de carbonat de sodiu 35 g/l.

Pentru țășăturile spălate, deci degresate, este utilă o soluție mixtă de carbonat de sodiu 35 g/l și săpun, 10-12 g/l.

Se atribuie săpunului un efect de lubrefiere, care activează migrarea fibrelor, măbind gradul lor de libertate. Un adaos prea mare de săpun are însă o influență negativă asupra capacității de piuare, scăzând mult coeficientul de frecare. Această proprietate a săpunului se utilizează la „piuarea” țășăturilor din fire pieptănate, care impun un desen clar.

Săpunul are și o acțiune de tamponare, reglând alcalinitatea soluției. Mai mult, prezența săpunului face ca în interiorul fibrei, concentrația ionilor de hidrogen să fie aceeași ca în soluție.

Prezența săpunului diminuează pericolul de degradare a fibrei și micșorează cantitatea de degeuri.

Acțiunea săpunului mai prezintă încă un aspect legat nemijlocit de elasticitatea fibrei. Prin difuzia micelilor de săpun din soluție în fibră și dezagregarea acestora, se pun în libertate ioni OH^- (fie prin hidroliza moleculelor de săpun, fie prin desorbția lor din micelle). În acest mod se determină o creștere a concentrației de ioni OH^- în fibră și respectiv, creșterea pH-ului în afara zonei izoelectrice, fapt care favorizează elasticitatea.

Săpunul mai prezintă și proprietăți detergente și tensioactive, favorizând îndepărtarea murdăriei de pe fibră și umflarea acesteia.

Un săpun utilizat la piuare, trebuie să nu conțină substanțe de îngreunare, substanțe nesaponificabile, iar excesul de alcalii libere, să fie maxim 0,25%. Soluția cu concentrația

uzuală de săpun, trebuie să formeze prin răcire un gel, care să se dezagreghe prin încălzire.

Cît privește acizii organici ce stau la baza săpunului de piuat, se observă o dependență între capacitatea de piuare și punctul de topire al acidului gras. Cu cît acesta este mai mare, cu atît săpunul prezintă o capacitate de piuare mai mare.

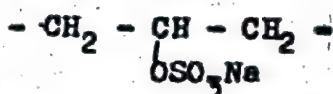
Sub acest aspect, cel mai bun săpun este stearatul de sodiu, dar acesta prezintă unele dezavantaje: sensibilitate față de duritatea apei, față de acizi, cum și capacitate redusă de emulsionare a uleiurilor minerale.

Pentru piuare, cel mai ades este recomandat un ulei de piuă gelatinos, obținut din seu și oleină.

În ceea ce privește alte substanțe auxiliare, trebuie făcută precizarea, că numai acelea care hidrolizează în soluție asemănător cu săpunul, sînt utile, în sensul facilitării piuării. În acest sens, sînt corespunzători sulfuricinații alclini, obținuți din sulfatarea acidului ricin-oleic, cu avantajul unei bune lavabilități și a unei bune stabilități la apa dură.

De asemeni, sînt utile produsele obținute din amidarea acizilor grași cu sarcozina (produsul comercial „Medialan A”), care se comportă în soluție ca un acid, datorită grupării $-\text{COONa}$.

Produsii auxiliari care conțin grupe sulfonice libere, prezintă o oarecare substantivitate față de fibră, invers proporțională cu mărimea moleculei. Din această grupă, au dat rezultate bune la piuare, doar produse de tipul mersolaților, care sînt sulfați de alchil secundar:



De asemeni, pot fi utilizați esterii alcoolului lauric sau stearic, cu acid sulfuric.

Produsii neionogeni se utilizează cînd se urmărește mărirea efectului de curățire. Mai folosiți sînt esterii uleiurilor sulfonate, cu alcool primar.

O importanță din ce în ce mai mare o prezintă folosirea produsilor obținuți prin polimerizarea acidului metafosforic, iar dintre acestea, hexametafosfatul de sodiu:

Produsul este folosit atît pentru complexarea diferiților ioni metalici din soluție și în special a celor de calciu și magneziu,

cît și pentru realizarea efectului de piurare propriuzis. Astfel, în figura 5.23 se compară piurarea unei țesături cu soluție de carbonat de sodiu - săpun, cu piurarea aceleiași țesături, cu hexametăfosfat de sodiu.

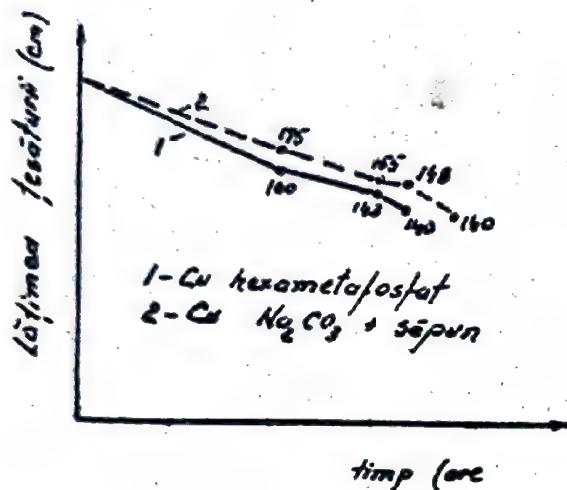


Fig. 5.23
Influența auxiliari-
lor, în piurare.

În afara scurtării duratei de piurare, se mai remarcă în cazul folosirii hexametăfosfatului, un tuseu mai plăcut, un aspect mai uniform, reducerea pierderilor în timpul piurării. Obişnuit, cînd piurarea se face numai cu hexametăfosfat, se recomandă un pH de 6,5.

Totuși, piurarea se poate efectua și în alte medii. Influența pH-ului asupra contracției în lățime a țesăturii, în cazul unei piurări cu hexametăfosfat, se poate urmări în diagramele din figura următoare:

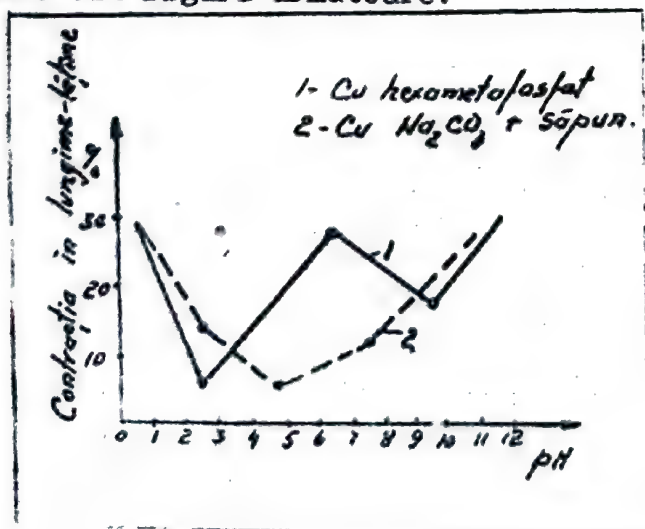


Fig. 5.24
Influența adaosului de
hexametăfosfat, în
piurare.

Obişnuit, hexametafosfatul de sodiu se utilizează însă, nu ca un produs propriu - zis de piuare, ci ca un activator al unui astfel de produs. Trebuie remarcat că hexametafosfatul este stabil faţă de foţi produsii de piuare şi în acest caz, acţionează ca substanţă anion-activă. Cantitatea uzuală întrebuinţată este de 1-2%, faţă de soluţie.

Un nou procedeu de piuare, denumit „piuare în faze mixte ISA”, foloseşte ca mediu de tratare, un amestec dintr-un lichid cu acţiune de umflare şi un lichid „purător”. Cele două lichide sînt nemiscibile, şi sînt amestecate, fie pe cale mecanică, fie cu ajutorul unui agent de dispersare. Lichidul de umflare determină plasticitatea fibrei, în timp ce lichidul purător are rolul de a omogeniza lichidul de umflare şi a micşora solicitarea mecanică la care este supus materialul. În plus, lichidul purător contribuie la curăţirea materialului tratat.

Cu acest sistem în fază mixtă, se poate controla exact umflarea fibrei, cum şi acţiunea mecanică, putîndu-se astfel obţine, efecte de piuare diferenţiate pe o scară, de la o uşoară „baterie” la pîuă a materialelor din lînă pieptănată, pînă la piuarea intensă a materialelor grele.

Noul procedeu se aplică la materialele tricotate, în diverse faze de prelucrare, de la metraje, la confecţii parţiale şi totale. Se obţin materiale de calitate superioară.

5.3.4.2. - Raportul de flotă. În general se recomandă un raport de flotă de 0,8: 1 sau 1:1, deci cantitatea de soluţie reprezintă 80-100% din greutatea materialului.

După alte indicaţii, cantitatea de umiditate variază între 100-120%, faţă de greutatea materialului.

Cantitatea de soluţie de piuat variază şi în funcţie de natura pîurii. Astfel, pentru o piuare acidă este necesară o creştere a cantităţii de soluţie, cu 20%, faţă de cazul pîurii alcaline.

În principiu, o cantitate insuficientă de soluţie de piuat are drept urmare:

- pericolul apariţiei dungilor de piuat;
- piuare inegală;
- pierderea unei cantităţi mai mari de fibre;
- o alunecare mai uşoară în canalul de contractare, deci o durată mărită de piuat.

O cantitate prea mare de soluție de piuare duce la micșorarea adeziunii între cilindrii mașinii și țesătură, cum și la dificultăți în funcționarea mașinii, prin aglomerarea țesăturii în canal.

5.3.4.3. - Modul de umezirea al materialului

Acest factor influențează mult calitatea piuării.

În tehnica piuării se cunosc două modalități de umezire a materialului:

- umezirea materialului pe mașina de piuat;
- umezirea materialului în afara mașinii de piuat.

Cu toate că metoda a doua este mai puțin cunoscută de practicieni, ea prezintă totuși multe avantaje, față de prima metodă:

- se scurtează durata de piuare cu 10%
- se reduce cantitatea de soluție de săpun, cu 14%;
- se îmbunătățește uniformitatea umezirii. În timp ce, în acest caz, inegalitatea de săpunire reprezintă 13,5%, în primul caz, ea atinge 23,2%.
- se elimină timpul de acționare a mașinii de piuat, asupra materialului uscat. S-a observat că în cazul alimentării materialului în mașina de piuat sînt necesare 10-15 min., pentru egalizarea soluției pe material.

- se micșorează cantitatea de scamă produsă în timpul piuării, de la 1,09 - 0,45%.

- contribuie la realizarea unei piuări mai uniforme.

Ca dezavantaje ale acestei metode se consideră:

- necesitatea unui utilaj adecvat;
- introducerea unei operații suplimentare, deci prelungirea duratei unui ciclu tehnologic.

5.3.4.4. - Temperatura

Temperatura optimă de piuare este de 39-40°C. De regulă, această temperatură este menținută în mașina de piuare, prin frecarea materialului. Pentru menținerea temperaturii în mașină, ușile acesteia se țin închise. În unele cazuri însă, cînd este de dorit o încetinire a piuării, ușile mașinii se țin deschise, pentru a favoriza scăderea temperaturii, sub cea optimă. Acest fel de piuare, care se numește și „piuarea la rece”, permite așa numita „piuare de miez”, adică o împănare în profunzime a țesăturii, spre deosebire de piuarea „de suprafață”;

la care împălirea este, mai mult sau mai puțin superficială.

Variația temperaturii materialului, în funcție de durată și de condițiile de piure, se poate urmări în figurile 5.25 și 5.26.

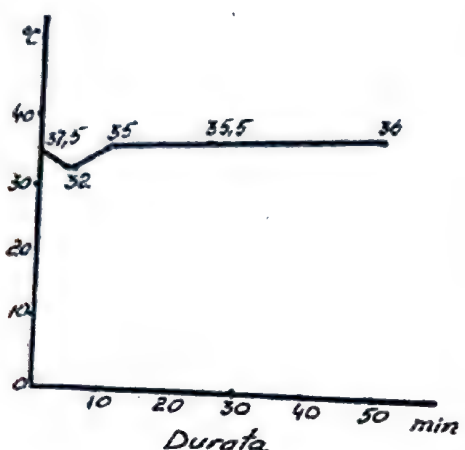


Fig. 5.25

Diagrama este întocmită pentru funcționarea deschisă a mașinii.
Temperatura soluției - $38,5^{\circ}\text{C}$
Temperatura aerului - $33,5^{\circ}\text{C}$

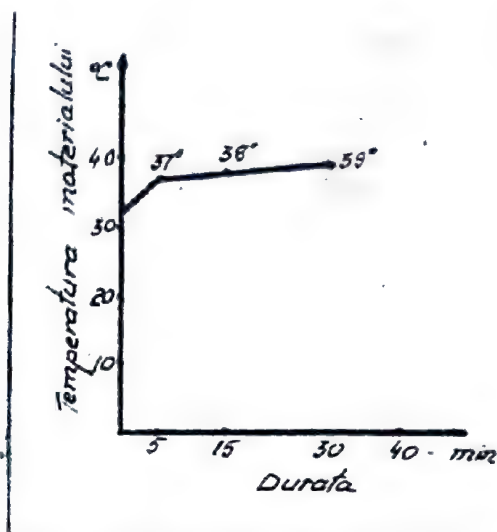


Fig. 5.26.

Diagrama este întocmită pentru funcționarea închisă a mașinii.
Temperatura soluției - $37,3^{\circ}\text{C}$
Temperatura aerului - 33°C

Totuși, se admite că în locurile de frecare ale fibrelor, are loc o încălzire locală, mult mai mare de cât cea măsurată cu termometru, în țesătură. Aceste încălziri locale nu au putut fi însă dovedite.

5.3.4.5. - Acțiunea mecanică.

Acțiunea mecanică necesară în piure, adică loviri, presări, frecări este dată de organele de lucru ale mașinii de piure și diferă în funcție de utilajul folosit.

- Piua cu ciocane funcționează pe principiul lovirii pachetului de material cu ajutorul unor ciocane, ridicate și coborâte, fie cu ajutorul unor pârghii, fie printr-un dispozitiv excentric. În industrie, piua cu ciocane este folosită în cazul tricotajelor de lână.

- Piua cu cilindri, reprezentată schematic în figura 5. 27. are ca organe active în piure:

- cilindrii (1 și 2), cu rol dublu de acțiune: pe de o parte antrenează țesătura, iar pe de altă parte, presind țesătu-

ra, apropiere firele de urzeală. ceea ce determină puierea în lă-
țime. Viteza de puiere în lățime este reglabilă, prin modifica-
rea presiunii exercitate asupra cilindrului de sus.

- Canalul (3); îndesarea țesăturii în canal silăste fire
le de bătătură să se apropie, determinându-se astfel, puierea în
lungime. Viteza puiării în lungime este reglabilă, prin modifica-
rea presiunii asupra clapei, fie de un sistem de pîrghii și gre-
utăți, fie de arcuri de presare.

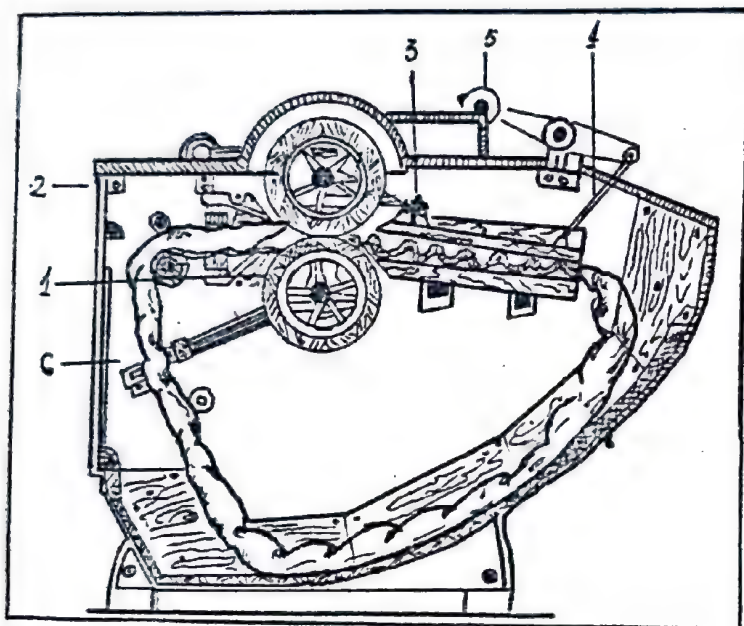


Fig. 5. 27.

Reprezentarea sche-
matică a pivei cu
cilindri.

5.3.4.6. - Durata puiării

Durata la care este supusă țesătura operației de puiere
influențează direct calitatea acesteia. Pînă într-un anumit mo-
ment, împislirea, sau puierea este direct proporțională cu a-
cest parametru. După ce au fost însă epuizate toate resursele ce
contribuie la împislirea fibrelor, prelungirea operației nu mai
poate influența pozitiv calitatea țesăturii.

Deoarece puierea se face pînă ce țesătura primește anu-
mite dimensiuni, stabilite anterior, durata puiării este o func-
ție a tuturor factorilor analizați.

5.3.4.7. - Locul puiării în fluxul tehnologic de fini- sare

- În raport cu spălarea țesăturii, se pot ivi două ca-
zuri:

- piuarea înainte de spălării - „în grăsime”
- piuarea după spălarea țesăturii.

Piuarea înainte de spălare se recomandă în cazurile în care materialul a fost uleiat în filatură cu un ulei saponificabil, care poate servi drept agent de piuare.

Piuarea după spălare se folosește în general, la stoffe care suferă o piuare ușoară cum și în cazul țesăturilor cu un adaos de peste 20% celofibră.

În cazul țesăturilor cu un conținut ridicat de impurități, cum cum și a celor vopsite în fibră sau fir se recomandă piuarea după spălare, pentru evitarea impurificării avansate a soluției.

- În raport cu carbonizarea. În cazul țesăturilor cu un conținut ridicat de impurități, vegetale, piuarea se efectuează după carbonizare, pentru lichidarea golurilor din țesătură create prin îndepărtarea impurităților arse. Piuarea în acest caz este îngreunată.

- În raport cu vopsirea. O piuare realizată înainte de operația de vopsire, poate accentua defectele acesteia, prin producerea inegalităților de nuanță. Defectul este remediat în cazul piurării după vopsire; se impune însă, selecționarea coloranților, în ceea ce privește rezistența lor, în mediul de piuare folosit.

5.3.5. - Elemente de formulare matematică a procesului de piuare

Prin constatarea legăturilor dependenței duratei de piuare și a micșorării dimensiunilor materialului în timpul procesului, s-a putut elabora o teorie matematică completă, prietară la cinetica procesului de piuare, care conține nu numai parametrii timp și suprafața țesăturii, ci și greutatea țesăturii și presiunea organelor de lucru ai mașinii de piuat.

Formularea matematică s-a încadrat într-o funcție exponențială, în care exponentului „n” îi revine o însemnătate determinantă pentru interpretarea valorică a vitezei medii de piuare și pentru natura „îngroșării” țesăturii.

Pentru stabilirea ecuației contracției țesăturii (micșorarea suprafeței), în funcție de timpul de piuare, s-au executat determinări la mai multe materiale piate, marcându-se pentru fiecare, suprafața, după același număr de treceri. S-au menținut constante temperatura și presiunea, cum și pH-ul

soluției.

În tabelul 5.8 -sînt redate rezultatele încercărilor, reprezentate apoi în figurile 5.28 și 5.29, la scară logaritmică, și respectiv, la scară liniară.

Tabelul 5.8. - Date experimentale obținute în timpul procesului de piuare:

Număr de treceri	Durata (minute)	Suprafața (m^2)
0	0	35,5
24	60	34,2
48	120	28,3
72	180	25,4
96	240	23,8

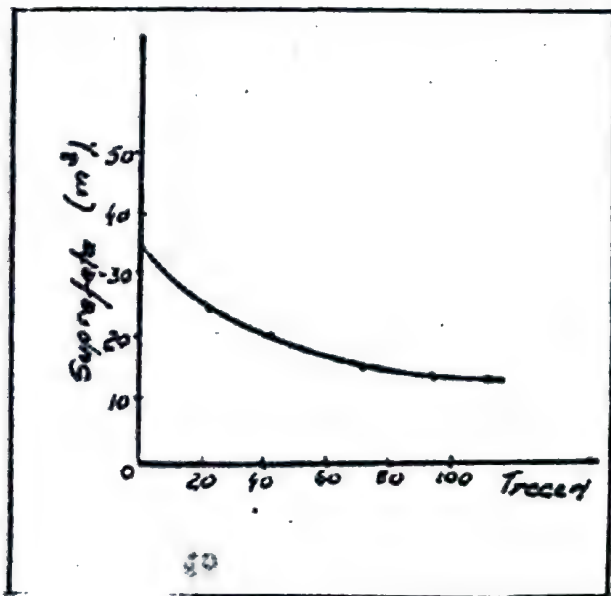


Fig. 5.28

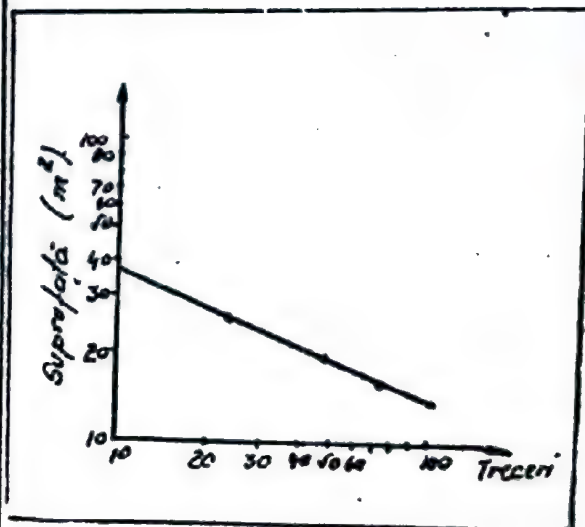


Fig. 5.29.

Dacă se notează suprafața țesăturii la începutul piurării cu „S”, iar suprafața la terminarea procesului cu „s”, după un anumit număr de treceri „P”, respectiv după un anumit timp de piuare „t”, panta dreptei pe scară logaritmică cu „n”, se obține relația:

$$-n \sim \frac{\ln S - \ln s}{\ln P}$$

sau:

$$-n \sim \frac{\ln S - \ln s}{\ln t} \quad (5.22)$$

În majoritatea cazurilor este util să se lucreze cu aceeași durată de piuare.

Dacă se alege ca unitate de timp, baza „e” a sistemului de logaritmi naturali, din relația 22 dispăre numitorul și se obține:

$$-n \sim \ln S - \ln s$$

sau,

$$-n \sim \ln \frac{S}{s} \quad (5.23)$$

De aici rezultă:

$$\frac{S}{s} \sim e^{-n} \quad (5.24)$$

O altă simplificare a egalității (23) se obține în cazul lui „s” = 1 m²:

$$-n \sim \ln S,$$

sau,

$$\boxed{S = e^{-n}} \quad (5.25)$$

În egalitățile (22) și (25), mărimea „n” apare cu semn negativ, deoarece suprafața țesăturii descrește pe măsura descreșterii timpului mediu de piuare.

„n” este și unitatea de măsură pentru viteza medie a piuării, deoarece, cu creșterea lui, se scurtează durata medie a piuării.

Considerațiile de până acum servesc pentru formularea matematică a legităților modificărilor superficiale, în piuare.

Sensul real al piuării, nu este numai contractarea (micșorarea suprafeței), ci și „îndesarea” materialului; la mașinile de piuat uzuale, ambele fenomene se produc în paralel.

Expresia „îndesare”, simultană de fapt cu micșorarea suprafeței, exprimă de fapt și o micșorare a volumului inițial.

Dacă se notează volumul la începutul piuării cu „V”, și cel final cu „v”, cu „D” grosimea inițială a țesăturii și „d”, grosimea după piuare a acesteia, se obțin următoarele egalități

de definire:

$$V = S.D \quad (5.26)$$

$$v = s.d \quad (5.27)$$

Expresiile sînt importante în stabilirea limitelor în care trebuie să se efectueze modificarea totală a volumului. Limita superioară pentru timpul de piure ar fi realizată, atunci cînd „V” ar fi egal cu „v”. Aceasta înseamnă că țesătura nu se mai „îndesă”, ori cît de mult se prelungește piurarea.

Matematic, acest caz limită se exprimă:

$$\frac{V}{v} = 1, \text{ sau: } \frac{V}{v} = e^0$$

Folosind relațiile (26) și (27), rezultă:

$$S.D = s.d.$$

$$\text{sau: } \frac{S}{s} = \frac{d}{D} \quad (5.28)$$

Cum din relația (24)

$$\frac{S}{s} \sim e^{-n \ln t},$$

$$\frac{d}{D} \approx e^{-n \ln t}$$

sau:

$$D \sim e^{n \ln t} \cdot d$$

(5.29)

Al doilea caz limită este realizat atunci cînd materialul este complet piuat și a atins grosimea sa maximă.

Pentru fiecare fel de material, această grosime are o valoare constantă, cînd condițiile de piure nu se modifică.

În special, presiunea de suprafață a mașinilor de piuat și temperatura au o mare influență asupra mărimii acestei valori finale.

Dacă se notează această valoare limită constantă cu K_D , unde „D” reprezintă grosimea țesăturii, condiția „îndesării” în acest punct, este:

$$\frac{V}{v} = K_D,$$

iar în condițiile folosirii egalităților de definiție (26) și (27), se obține:

$$\frac{S \cdot D}{s \cdot d} = K_D \quad (5.30)$$

Dacă se înlocuiește $\frac{S}{s}$ cu $e^{-n \ln t}$

se obține relația:

$$K_D = \frac{D}{d} \cdot e^{-n \ln t},$$

sau:

$$\frac{D}{d} = K_D \cdot e^{n \ln t} \quad (5.31)$$

Dacă se ține seama de premize constante în ceea ce privește componența materialului și procesul de piurare, egalitățile (30) și (31) sînt întotdeauna valabile, întrucît variabilă rămîne numai valoarea K_D . Din acest motiv, apare posibilă folosirea formulelor amintite, ca bază pentru concluziile referitoare pentru procesul de piurare.

Din relațiile (23) și (24), se poate afirma că pentru o valoare constantă „S”, viteza de piurare „n” se modifică proporțional cu logaritmul suprafeței.

La același volum, micșorarea suprafeței înseamnă o mărire reciprocă a grosimii, astfel încît devine valabilă egalitatea:

$$-n \sim \ln \frac{1}{D}, \quad (5.32)$$

care mai poate fi scrisă și sub forma:

$$n \sim \ln D \quad (5.33)$$

Deci, se constată că viteza medie de piurare, „n”, este invers proporțională cu logaritmul grosimii țesăturii.

5.4 - Fixarea țesăturilor de lână

Capacitatea de fixare a fibrei de lână este un factor determinant pentru obiectivele finale ale apreturii ude.

Capacitatea de fixare a fibrei de lână influențează în primul rând stabilitatea dimensională, dar și aspectul și tușul final al țesăturii.

Una din proprietățile fibrelor de lână este cea de a suferi mari schimbări dimensionale, atunci când sînt supuse unor solicitări combinate, chimice și termice. În aceste condiții și în absența unor solicitări mecanice de întindere, fibrele vor suferi descreșteri în lungime. Mărimea acestor contracții poate fi extrem de variată, în funcție de natura agenților chimici folosiți și de gradul mare de instabilitate termodinamic.

Realizarea efectului de fixare la țesăturile de lână, este strîns legată de constituția histologică și chimică a fibrei de lână.

- Mecanismul fizic al fixării definește modul de schimbare a dimensiunilor fibrei de lână, în diferite condiții.

Din acest punct de vedere există următoarele variante de fixare:

- Fixare coezivă - schimbarea lungimii fibrei (deformația) respectiv fixarea, care dispare la o relaxare în apă rece.

- Fixarea temporară - modificarea lungimii fibrei, respectiv fixarea, care la se menține la o relaxare în apă rece, dar dispare la un tratament cu apă fierbinte.

- Fixarea permanentă - care se menține și după relaxarea în apă fierbinte.

În explicarea mecanismului fizic al fixării lîinii se pornește de la legile generale ale deformațiilor elastice și plastice ale corpurilor, cu considerarea influențelor umidității, temperaturii și duratei.

Dacă o fibră de lână este solicitată la întindere în apă rece, alungirea urmează legea lui Hook, deși o alungire liniară, pînă la modificarea lungimii cu 2% (fig. 5.30); de aici începe domeniul curgerii, care se extinde pînă la o modificare a lungimii de cca. 30%.

Dacă această fibră se relaxează în apă rece, ea revine la dimensiunea inițială (fixare coezivă). Cu privire la capacitatea de revenire a fibrei umede, nu există nici o deosebire între domeniul Hook și domeniul de curgere, fibra prezentînd în ambele

cazuri o elasticitate ridicată.

Si fibra uscată poate fi întinsă reversibil, pînă la o valoare a alungirii de 30%, fără a-și schimba proprietățile fizice.

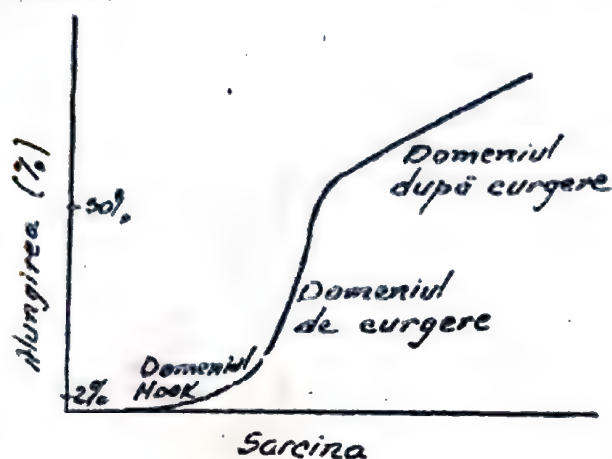


Fig. 5.30 - Schimbarea lungimii funcție de solicitare, pentru o fibră de lînă.

Dacă întinderea fibrei de lînă se realizează în aceleași domenii, dar sub influența temperaturii, revenirea la lungimea inițială va avea loc numai în apă la temperatură mai mare de cît cea la care a avut loc solicitarea la întindere (fixarea temporară).

Peste temperatura de 70°C și la o întindere mai mare de 30% față de lungimea inițială, fixarea devine mai mult sau mai puțin permanentă.

Mărimea fixării permanente crește cu creșterea temperaturii, de-asupra punctului de fierbere (fig. 5.31). În același timp se mărește în mod continuu valoarea întinderii la care fibra trece din domeniul de curgere, în domeniul după curgere (de la 30%, la 45% sau chiar mai mult), conform figurii 5.32.

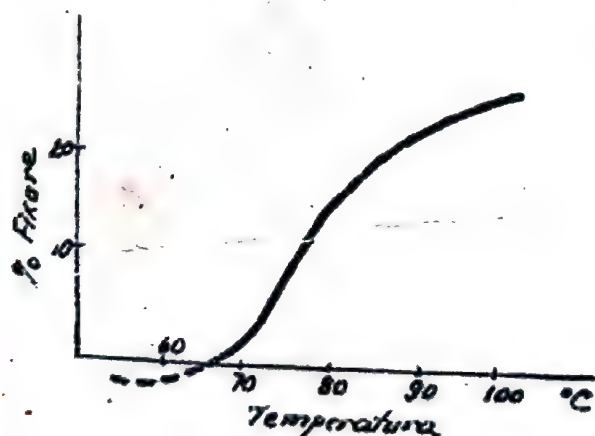


Fig. 5.31 - Fixarea fibrei de lînă, în funcție de temperatură; întinderea și relaxarea se realizează la aceeași temperatură.

Temperatura de 70°C marchează apariția fixării permanente.

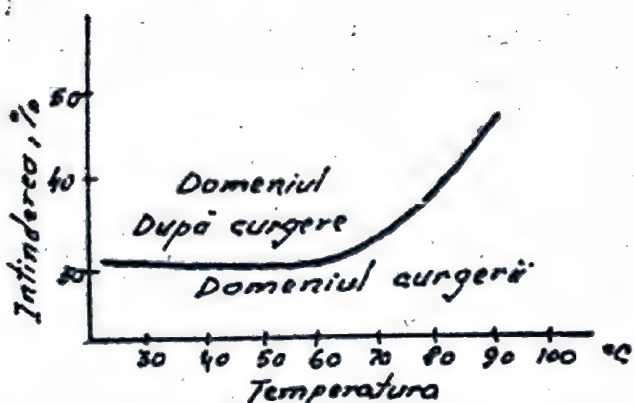


Fig. 5.32 - Modificarea valorii sarcinii de întindere, pentru trecerea din domeniul de curgere în cel de după curgere, în funcție de temperatură.

După atingerea temperaturii de trecere, se măresc valorile întinderii.

Experiențele au arătat că la o fibră întinsă în apă la temperatura de 100°C , sub o întindere de 40%, fixarea permanentă este mai întâi negativă (supracontractia). După un timp de o jumătate de oră, fixarea atinge valoarea zero, pentru ca apoi să capete valori pozitive, crescătoare, de 10-25%, în funcție de durata tratamentului (fig. 5.33).

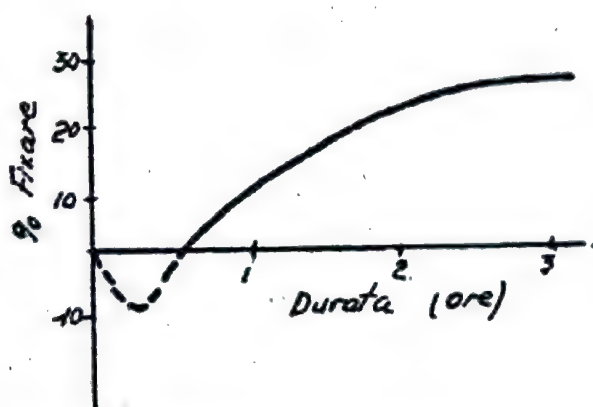


Fig. 5.33 - Dependența fixării permanente de durată, la o întindere de 40% și o temperatură de 100°C .

O fixare permanentă în aceste condiții, se realizează la durate de tratare, mai mari de 30 minute.

La fixări la care durata este constantă (o oră) și temperatura de 100°C , la diferite grade de întindere, se obțin diferite grade de fixare, conform exemplurilor următoare:

- Întindere de 10% și:
 - relaxare în apă la 20°C - grad de fixare, 9%
 - relaxare în apă la 100°C - grad de fixare, 1,5%
- Întindere de 40% și:
 - relaxare în apă la 20°C - grad de fixare, 33%;
 - relaxare în apă la 100°C - grad de fixare, 6%.

În cazul al doilea, fixarea permanentă reprezintă 6% din valoarea totală a fixării, față de 1,5% în primul caz.

Astfel, în primul caz:

- fixarea coezivă reprezintă 1%
- fixarea temporară----- 7,5%
- fixarea permanentă ----- 1,5%

În al doilea caz,

- fixarea coezivă reprezintă 7%
- fixarea temporară ----- 27%
- fixarea permanentă----- 6%

Diferențierea între fixarea temporară și permanentă corespunde cerințelor practice ale acestei operații. Din punct de vedere teoretic însă, ele nu prezintă diferențieri fundamentale; efectele fixării dispar cu atât mai mult, cu cât temperaturile de relaxare sînt mai mari, și cu cât duratele de relaxare, de asemeni, mari.

- Mecanismul chimic al fixării lînii implică trei faze esențiale independente:

- ruperea legăturilor intermoleculare;
- rearanjarea noilor segmente moleculare eliberate
- reformarea unor legături intermoleculare care fixează această configurație.

Aceste etape pot fi considerate și simultane, deși ruperea legăturilor intermoleculare este faza determinantă. În plus, caracterul hidroplastic al fibrei de lînă, permite stabilizarea dimensională a fibrei, în diverse condiții de temperatură și umidități. Stabilizarea poate fi temporară și în acest caz ea este eliminată cînd fibra este supusă unui tratament mai energetic de umiditate și temperatură.

Stabilizarea lungimii poate fi permanentă, cînd fibra este supusă unui tratament cu vapori de apă, timp de o oră.

În cazul în care fibra de lînă este aburită un timp scurt, se desfac legăturile de hidrogen și legăturile electrovalente dintre lanțurile macromoleculare keratinice.

Dacă fibra este întîi tensionată, iar în timpul aburirii este lăsată să se relaxeze, are loc o supracontractie de 30% față de lungimea inițială, datorită desfacerii legăturilor interlanțuri, favorizîndu-se astfel cutarea macromoleculilor.

J.B. Speakman presupune că se scindează numai punțile cistinice, iar E.H. Mercer și K. Wood că, supracontractia s-ar datorita structurii histologice a lînii și anume, că ar avea loc o răsucire a celulelor fusiforme ale cortexului, cauzată la rîndul ei, de o răsucire a microfibrilelor.

Dacă timpul de aburire este prelungit are loc o refacere a legăturilor transversale. Prin aceasta se fixează alungirea inițială a fibrelor de lînă.

După J.B. Speakman, în fixarea lînii în mediu de apă sau abur, au loc următoarele reacții chimice:



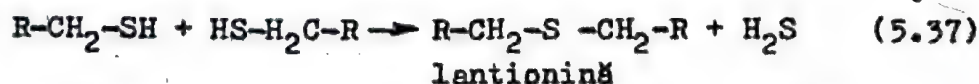
Concomitent cu această reacție se scindează și legăturile electrovalente, iar prin ridicarea temperaturii fibrei de lînă prin aburire, moleculele oscilează, ceea ce duce la ruperea punților de hidrogen. Astfel, se eliberează valențele reziduale care sînt capabile de a se combina cu moleculele dipolice ale apei, dînd astfel posibilitatea macromoleculelor să alunece între ele. Lanțurile polipeptidice se pot mișca în cristalit, iar tensiunile interne se uniformizează.

Dacă aburirea continuă, între lanțurile principale se formează legături transversale noi:

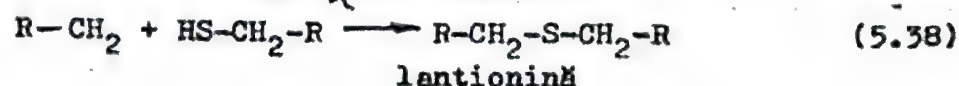
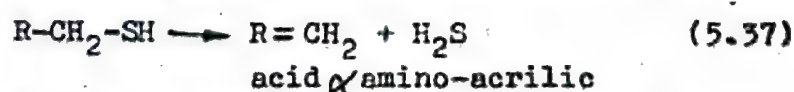


Acest aminoacid nu a putut fi izolat și prin urmare, nu s-a putut obține o dovadă certă despre această legătură.

Formarea lantioninei (tiol), a fost verificată, fără să se cunoască însă, în mod precis, mecanismul de reacție. Se presupune că are loc o reacție între două molecule de cisteină, prin eliminare de hidrogen sulfurat.



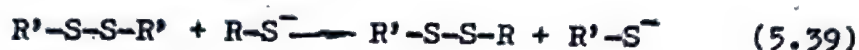
sau prin reacția acidului α amino - acrilic cu cisteină:



Mecanismul arată că grupele -SH provenite din hidroliza legăturilor disulfidice ale lîinii participă la legături intercatenare cu alte tipuri de grupări.

Este însă posibil ca lîna să conțină grupe -SH și cu alte origini, cum ar fi incompleta cheratinizare, sau atacul reductiv al legăturilor intercatenare.

Grupele sulfhidril participă la reacții interschimb cu legăturile disulfidice:



micșorînd tăria legăturilor disulfidice și scăzînd valoarea forțelor care acționează la aducerea fibrei la alungirea inițială, după îndepărtarea efotrului.

Acestea pot fi demonstrate în modul următor: O fibră netratată de lîna are un conținut de grupe -SH libere, de aproximativ 12 m⁴/g fibră. Aceste grupe pot fi blocate efectiv, prin reacția cu N-etilmaleimida, obținîndu-se o fibră cu un conținut de grupe libere -SH = 0.

În plus, unele legături disulfidice intercatenare ale fibrei de lîna pot fi reduse cu tioglicolat de sodiu, obținîndu-se o creștere a conținutului de grupe -SH libere.

Figura 5.34 demonstrează influența grupelor -SH libere, în mecanismul care guvernează relaxarea tensiunilor.

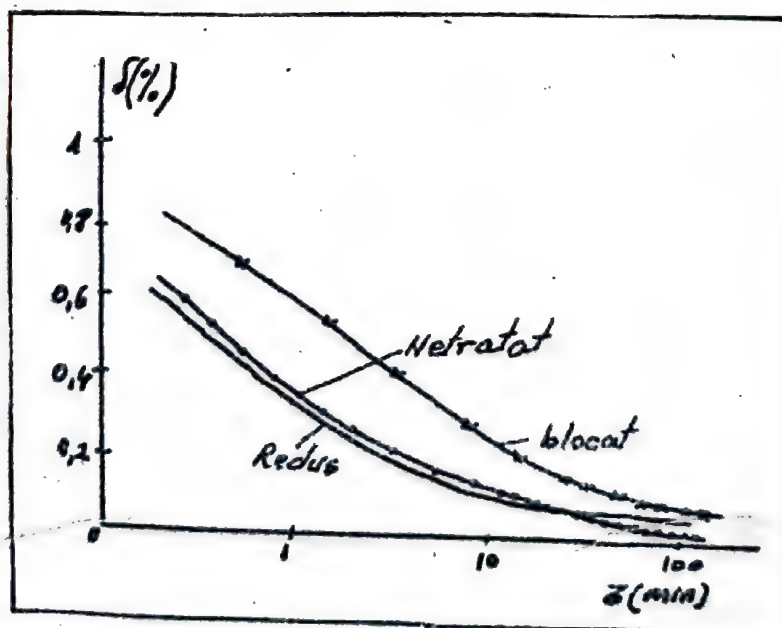


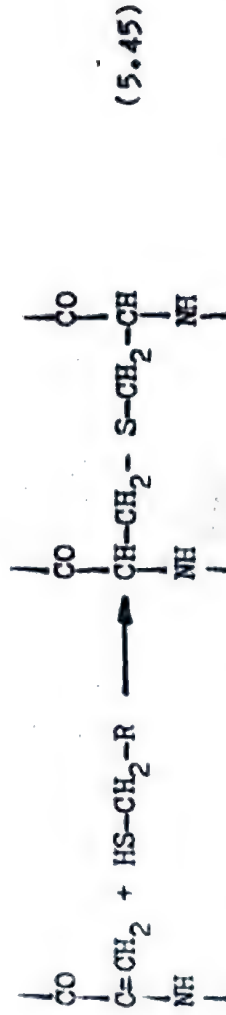
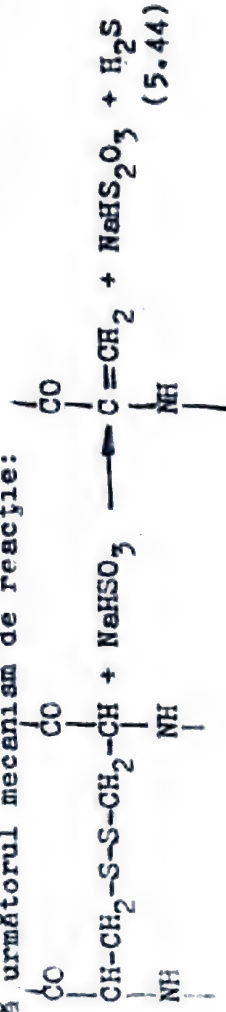
Fig. 5. 34

o spălare intensă cu apa formează din nou cistină.

Fracțiunea B reacționează ireversibil.

- Fracțiunea C nu reacționează;

- Fracțiunea D reacționează numai la temperaturi înalte, după următorul mecanism de reacție:



Puntea tioeterică este mai stabilă în mediu alcalin, de cât cea cistinică.

În urma acțiunii reducătorilor se mărește numărul de grupe -SH libere, de care depinde valoarea fixării permanente, realizată în procesele convenționale.

Astfel, se pot menționa următoarele rezultate referitoare la valorile fixării permanente, pentru materialele netratate, cu grupele -SH blocate și cu grupe -SH înmulțite, prin reducere:

blocate: (0 μ mol -SH/g fibră) - 1,3%
netratate: (12 μ mol -SH/g fibră) - 5%
reduse: (25 μ mol -SH/g fibră) - 7,5%.

Realizarea practică a fixării lînii se poate realiza, în funcție de gradul de fixare dorit, pe mai multe utilaje, ca magina de spălat, magina de crabat și de decatat umed, la care agentul de umflare este apa, sau pe maginile de decatat fină, de decatat de luciu, la care agentul de umflare este aburul.

5.4.1 - Spălarea țesăturilor de lînă

Contractarea țesăturilor, un proces de bază în finisarea lînii, se realizează în primul rând în operația de spălare a țesăturilor, ale cărei efecte depășesc cu mult obiectivul res-trins, de îndepărtare a impurităților.

În contactul cu soluția de spălare, se produce un fenomen - de altfel comun tuturor fibrelor hidrofile - de contractare a țesăturii, a cărei mărime este dependentă de o serie de factori, legați de natura fibrei, structura firului, structura țesăturilor, condițiile de tratare.

Mai intervine însă un factor deosebit de important în procesul de contractare și anume, lichidarea tensiunilor latente din material.

În procesele de prelucrare mecanică din filatură și țesătorie, fibrele și firele sînt supuse tensionării. Procesele de cardare, laminare, filare propriuzisă, depănare, urzire, țesere, introduc în fibre și fire tensiuni latente, în sensul unor deformări reversibile în timp, deformări supraelastice.

La încetarea forțelor de tensionare, aceste deformări revin numai în parte, o altă parte, lichidîndu-se foarte încet.

Dacă materialul textil este ud, lichidarea acestor tensiuni latente este mult favorizată de apa de umflare, care acționează ca lubrefiant. Acest fapt este valabil atât pentru tensiunile latente din fibră, în care are loc o rearanjare a elementelor ei structurale, cît și pentru cele din fir, în care are loc o rearanjare a fibrelor.

Lichidarea tensiunilor latente din țesătură reprezintă un factor important în procesul complex al contractării țesăturilor în contact cu apa.

În cazul particular al țesăturilor de lînă, contractarea fie în timpul spălării, fie în operația de pîuare, mai este favorizată de capacitatea de împîslire - specifică lînii.

Deși contribuția împîslirii în contractarea țesăturilor de lînă în timpul spălării este mică, ea nu trebuie neglijată. Trebuie menționat că dese ori, împîslirea în timpul spălării este nedorită și în acest caz, procesul spălării trebuie condus în consecință.

Tehnologia spălării țesăturilor de lînă, trebuie deci aleasă încît să realizeze atât curățirea țesăturii, cît și contractarea ei în limitele necesare.

Regimul tehnologic este condiționat în primul rînd de natura țesăturii, respectiv de obiectivele care trebuiesc realizate. Astfel, pentru țesăturile din fire pieptănate este necesar un regim mai blînd de spălare, în timp ce pentru țesăturile din

fire cardate, regimul de spălare este mai energic. Parametrii procesului sînt fixați și considerînd pericolul de degradare a fibrei. În acest sens sînt valabile limitele de pH și temperatură indicate la spălarea lîinii brute.

În alegerea agenților de spălare trebuie considerată și natura impurităților de pe țesătură, adică a uleiurilor folosite la filare și țesere.

Îndepărtarea oleinelor de pe țesătură nu prezintă dificultăți deosebite, deoarece cu o soluție de carbonat de sodiu ele dau naștere la săpunuri solubile, deci ele furnizează detergentul

- Uleiurile minerale de pe țesătură impun însă, folosirea de detergenți, care să asigure îndepărtarea lor. Sînt folosiți la spălarea țesăturilor săpunurile, detergenții anion-activi și neionogeni, cu sau fără adaos de carbonat de sodiu. În unele cazuri, în care uleiul mineral este greu de îndepărtat, se folosesc produse care pe lângă detergent conțin și solvent organic.

În lîinii mari, ca proces de curățire, spălarea țesăturilor de lînă se desfășoară în modul următor:

- În prima fază - care reprezintă spălarea propriu-zisă țesătura este tratată cu o soluție de carbonat de sodiu și săpun sau detergent. În această fază se produce fenomenul de saponificare și emulsionare a uleiurilor de pe țesături.

- În faza a doua, care are ca obiectiv îndepărtarea soluției murdare de spălare, trebuie ținut seama de pericolul formării săpunurilor de calciu și magneziu, prin diluarea soluției. De aceea, îndepărtarea soluției murdare se realizează în trepte.

Pentru atingerea obiectivelor de contractare, procesul de spălare trebuie să asigure următoarele condiții:

- procesul să se desfășoare un timp mai îndelungat;
- conducerea țesăturii, pe cît posibil fără tensiune;
- evitarea - în special la țesăturile de lînă pieptănată, a formării de cute permanente.

5.4.2. - Crabarea și decatarea țesăturilor de lînă

Obiectivele pentru realizarea cărora se folosesc opera-

țiile de crabare și decatare sînt: stabilitatea dimensională, stabilitatea stratului superficial de fibre la țesăturile scămogate, stabilitatea luciului, evitarea cutelor permanente.

5.4.2.1 - Crabarea

Este un tratament aplicat în mod obișnuit țesăturilor din fire răsucite și tari, care au tendința de a forma cute permanente în operațiile în care țesătura nu este condusă în stare lată.

Efectul crabării depinde de următorii factori:

- Temperatura. Cu cît temperatura este mai mare, cu atît efectul este mai bun. În general, efectul este util, numai la temperaturi inferioare celei de fixare.
- Reacția băii de fixare. Efectul cel mai bun se obține în băi neutre, sau slab alcaline, la pH 7-8.
- Durata. Efectul de fixare crește cu mărirea duratei tratamentului. În mod obișnuit durata este de 15-60 minute.
- Tensionarea și presiunea, care măresc efectul crabării.

Efectul crabării asupra stabilității dimensionale a țesăturilor este totuși mic, dat fiind condițiile în care se realizează operația.

5.4.2.2. -Decatarea țesăturilor de lînă

Se cunosc două tipuri de operații de decatare:

- decatarea udă ;
- decatarea uscată.

- Decatarea udă reprezintă o crabare perfecționată, care se realizează cu apă fierbinte și prezintă avantajul unei pătrunder rapide a agentului de tratare prin material (apa fierbinte străbate mai puternic prin material, de cît aburul).

Prin decatare udă se realizează:

- fixarea poziției firelor în țesături;
- fixarea stratului superficial de fibre, ceea ce asigură un luciu permanent, neinfluențat, de exemplu de udarea locală a țesăturilor;
- o micșorare importantă în unele cazuri a tendinței de contractare a țesăturilor (mărirea stabilității dimensionale);
- evitarea pericolului de formare a cutelor în operațiile ulterioare, sau corectarea cutelor formate;

- o mai bună curățire a materialului, apa fiind circula-
tă prin material;

- o umflare mai bună a fibrei, care favorizează absor-
birea coloranților în vopsirea ulterioară.

Procesul a fost studiat de Zahn care propune folosirea
în aprecierea efectului de decatare, a coeficientului de com-
presibilitate relativă, obținut din măsurarea grosimii țesăturii
la două presiuni: a_2 la 2 g/cm² și a_{20} la 20 g/cm².

$$C_r = \frac{a_2 - a_{20}}{a_2} \cdot 100 \quad (5.46)$$

Acesta este și un indice al moliciunii țesăturilor. El
trebuie să varieze puțin, în condițiile de decatare udă, ceea
ce simplifică urmărirea parametrilor decatării.

În general există rețineri în privința decatării ude și
uscate, pentru că ar putea genera degradări ale fibrelor de lî-
nă.

Urmărindu-se influența temperaturii asupra indicilor fi-
zico-mecanici, s-a constatat că o menținere a acestora la 65°C
nu provoacă modificarea indicilor menționați, iar grosimea țe-
săturii se menține integral.

Prin decatare udă, tuseul bun care rezultă este urmarea directă
a menținerii grosimii țesăturii ca și a compresibilității, timp
îndelungat. Temperaturi mai mari de 70°C sînt contraindicate sub
acest aspect.

- Decatarea uscată se realizează cu abur și prezintă
pe lângă efectul pozitiv de fixare și acel negativ, de modificare
a rezistenței și elasticității fibrei. Pierderile de rezistență
și de elasticitate sînt cu atît mai mari, cu cît durată și pre-
siunea sînt mai mari.

În acest sens, parametrii optimi sînt: durată, 6 min., presi-
nea, 1 atmosferă.

Decatarea uscată poate fi realizată și ea în două vari-
ante: decatare finală și decatare de lucru.
Acele variante diferă în primul rînd prin dimensiunile cilin-
drilor de înfășurare: Cînd se dorește decatarea de lucru este
necesară o înfășurare strînsă și cilindri cu diametrul mai mic
(200-300 mm., față de 800-900 mm., în cazul celei finale).

Capitolul 6 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN

MATASE NATURALA

6.1. - Considerații asupra structurii fibrelor

Mătasea naturală, fibră milenară, a reprezentat și reprezintă încă, prototipul pe care generații întregi de cercetători, începând de la Reamur și trecând la Chardonett, s-au străduit să-l imite, să-l reproducă.

Firul de mătase naturală se formează din secreția viermelui de mătase - specia *Bombix Mori*.

Pentru stabilirea compoziției chimice, conținutul lichid al secreției viermelui de mătase este dizolvat într-o soluție ce conține 6 cm³ clorură de amoniu 0,1 n și 70 cm³ apă.

O asemenea soluție are pH - ul 10, dar după dizolvarea a 2 g. secreție lichidă, pH - ul scade la 7, în urma neutralizării determinate de grupele acide ale substanței proteice. Dacă soluția este agitată, se separă pe de o parte o proteină fibroasă, în timp ce altă parte a lichidului secretat rămâne în soluția gelatinoasă. Separarea proteinei fibroase se realizează într-un timp scurt.

În lichidul glandelor de secreție se găsesc deci, cel puțin două proteine, care reprezintă fibroina și sericina mătăsii naturale. Sericina are rolul de a împiedica cristalizarea fibroinei.

Obținerea fibroinei insolubile din lichidul de secreție se poate realiza și prin acțiuni mecanice ca întindere, presare. După o asemenea întindere urmată de destindere imediată, se formează o fibră cu elasticitatea cauciucului. Dacă se menține tensionarea cca. 10 secunde, elasticitatea dispare și röntgenograma arată spectrul fibroinei.

În producerea fibrei de către vierme, trecerea fibroinei și sericinei din stare lichidă în stare solidă (insolubilă pentru fibroină), se pare că are rolul hotărâtor, acțiunea mecanică.

O primă orientare a macromoleculelor are loc în canalul îngust, debitor, acțiunea mecanică fiind de presare, apoi orientarea crește în urma tracțiunii executate de vierme, când trage fibra afară.

În starea semicoagulată a firului, macromoleculele orientate

prin tracțiune alunecă unele față de altele, pînă ce grupele CO și NH ale catenelor vecine, ajung în poziții și la distanțe favorabile, pentru ca să stabilească legăturile de hidrogen dintre ele, realizîndu-se construcția macromoleculară definitivă.

Așa cum decurge fenomenul obținerii fibroinei din filarea viermelui de mătase, el poate fi privit ca un proces de denaturare a proteinelor, proces favorizat și de o substanță acidă, secretată de pereții glandelor și mai cu seamă de canalul debitor.

Referitor la compoziția chimică a fibroinei și sericinei, analiza elementară caomparativă, arată (în procente):

Tabelul 6.1.

	Fibroină (%)	Sericină (%)
Carbon	48 - 49,1	44,32 - 46,39
Hidrogen	6,4 - 6,5	5,72 - 6,42
Azot	17,35 - 18,89	16,44 - 18,30
Sulf	-	0,15

Dacă analiza elementară indică un conținut crescut de oxigen în sericină față de fibroină, conținutul în aminoacizi concretizează această creștere, prin proporția mult mai mare la sericină, a oxiacizilor și acizilor dicarbonici.

De altfel, compoziția diferită în aminoacizi a sericinei explică și însușirile ei deosebite, în primul rînd solubilitatea ei, determinată de proporția mare de aminoacizi cu catene laterale polare: oxiaminoacizi, acizi dicarbonici, acizi diaminici.

În comparație cu cheratina, la fibroină trebuie subliniată proporția mare de aminoacizi fără catene laterale polare: glicina, alanina, valina, leucina sau cu catene scurte: serina, treonina, tirozina, fenil-alanina, lipsindu-i complet cistina.

În ansamblu, mătasea naturală conține: 72,4 - 74,5% fibroină și 21,6 - 22,9% sericină.

Examenul microscopic arată o fibră sticloasă, fără structură propriu-zisă, destul de uniformă ca grosime, compusă din două filamente paralele, corespunzătoare celor două canale secretoare ale organului de producere a mătăsii (fig. 6.1)

Filamentele de fibroină sînt consolidate între ele, aceasta influențînd favorabil proprietățile de aspect și de tușeu ale fibrei.



Fig. 6.1 - Secțiune transversală, prin filamentul de mătase naturală.

Uneori, destul de rar, se pot observa strițiuni longitudinale, mai vizibile la mătasea sălbatecă (Tusah). Striațiile indică o structură fibrilară a fibroinei. De altfel, prin acțiuni chimice energice sau mecanice, se poate realiza o desfacere în fibrile a fibrei. Structura fibrilară variază după specia de viermi și după condițiile de creștere ale acestora (climaterice și de nutriție).

Pelozitatea mătăsii naturale. De striățunile fibrilare, mai bine zis de gradul de fibrilaritate al mătăsii naturale, depinde unul din fenomenele cele mai neplăcute, în fabricarea țesăturilor de mătase naturală.

Dese ori, deși mătasea naturală - fibrele - are un aspect normal, neted, țesătura finită prezintă un aspect „prăfuit” determinat de unele particule mici, mai deschise, care apar pe suprafața ei. Defectul este cu atât mai neplăcut, cu cît culoarea țesăturii este mai închisă.

Fenomenul acesta a format obiectul a numeroase cercetări, care prezintă azi o formulare concretă a cauzelor ce-l determină.

S-a stabilit că pelozitatea este legată de prezența unor „fibrile secundare” în sericină. Aceste fibrile iau naștere în felul următor:

În glanda colectoare a viermelui, are loc uneori o interpretare a fibroinei lichide și a sericinei lichide, în loc de normala separare în straturi concentrice. În sericină se vor găsi deci particule de fibroină, care nu și-au ocupat locul normal în fibra propriu-zisă formată din fibroină. Aceste picături în canalul debitor sînt întinse în lungime, ca și masa de

fibroină care formează fibra normală și dau naștere astfel, la fibrilele secundare.

Acestea pot fi fine sau groase, scurte sau lungi, rare sau numeroase, după cum picăturile de fibroină „rătăcite” sînt mai mici sau mai mari, mai mult sau mai puțin numeroase. Posibil că fenomenul este rezultatul unei boli a viermelui sau mai curînd, de fenomene de degenerare, mai mult sau mai puțin numeroase. Deși în firul brut prăfuirea nu apare, fibrilele neobservîndu-se nici cu lupa, după operațiile de degomare și vopsire, ele se deslipesc puțin de pe corpul fibrei și astfel apare „pelozitatea”, sau „prăfuirea”.

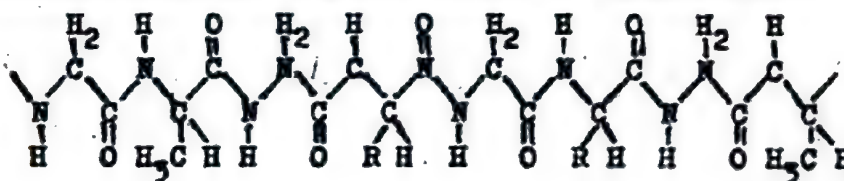
Trebuie menționat că fenomenul prăfuirii nu este legat de comportare tinctorială diferită a fibrilelor secundare, care se vopsesc la fel ca și fibroina, ci numai de fenomene optice, determinate de grosimea diferită a fibrilelor și poziția diferită față de axul fibrei.

6.1.1. - Proprietățile chimice ale fibroinei

Componenta principală a fibrei, care-i conferă aspectul și însușirile superioare este fibroina.

Ipoteza cea mai simplă asupra structurii fibroinei este cea a unui lanț polipeptidic, compus din cca 430 resturi de aminoacizi (admițînd greutatea moleculară de 3400 și greutatea medie a unui lanț de aminoacid de 78), lungimea ei în stare desfășurată, fiind de 15 Å.

Macromolecula de fibroină poate fi schematizată:



unde R reprezintă resturi de aminoacizi.

Este caracteristică orientarea înaltă a lanțului de-a lungul axei fibrei, porțiunile mai orientate reprezintă 40-60% față de masa totală a fibrei și forma întinsă a lanțurilor, în porțiunile orientate. (fig. 6.2)

Lanțurile sînt așezate la distanța de 4,5 Å unele față de altele și sînt legate între ele în direcția transversală, prin forțe Van der Waals și îndeosebi prin legături de hidrogen, care

se formează între grupările peptidice ale lanțurilor învecinate.

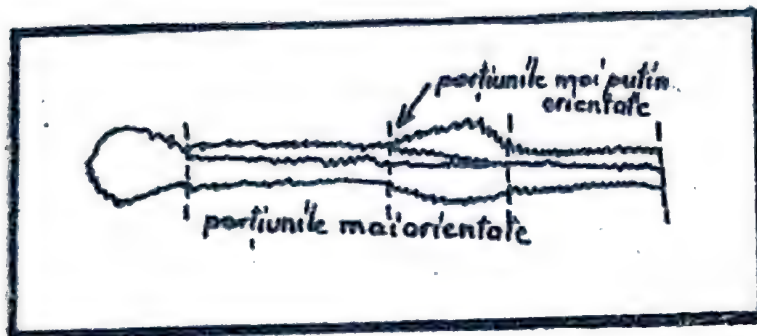


Fig. 6.2.

Pentru fibroină sînt caracteristice diferite reacții de transformare, condiționate de prezența în structura sa a unor grupări funcționale chimice active ca: $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Fibroina poate participa sub forma de componentă pasivă la reacțiile de cuplare, reacționînd prin intermediul nucleelor fenolice, cu compuşii diazoici.

Prezența grupărilor carboxilice și aminice imprimă fibroinei în sugirile unei substanțe amfotere. Ea formează săruri cu acizii și alcaliile.

Punctul izoelectric al fibroinei este 3,5 - 5,2.

- Comportarea față de solvenți. Fibroina este insolubilă în alcool, eter, eter de petrol, sulfură de carbon și alți solvenți.

În mod practic este insolubilă în apă, dar este capabilă de a absorbi în anumite limite umidități (este higroscopică) și drept rezultat, prezintă un grad de umflare limitat. Conținutul de umiditate al fibroinei pure este cu 1-2% mai mic de cît conținutul de umiditate al mătăsii naturale crude.

La o fierbere mai îndelungată în apă se produce o ușoară hidroliză, care se intensifică în prezența alcaliilor și acizilor.

Rezistența mătăsii naturale în stare umedă este cu 15% mai mică de cît rezistența în stare uscată.

Prin tratarea mătăsii naturale cu soluțiile unor anumiți reactivi, fibroina se umflă nelimitat și trece în soluție, din care poate fi regenerată. Astfel de reactivi sînt soluțiile concentrate ale unor săruri: clorurile, bromurile, iodurile, nitrații de stronțiu, bariu, litiu, clorura de zinc.

La temperatura obișnuită fibroina se dizolvă repede în soluție cuproamoniacală, soluție alcalină de cupru și glicerină, etilen diamidă, acizi fosforic și clorhidric concentrat.

- Descompunerea hidrolitică a fibroinei. Este caracteristică ușurința cu care fibroina se hidrolizează la legăturile peptidice, producându-se o scurtare treptată a lanțurilor polipeptidice, până la formarea de aminoacizi.

Viteza de hidroliză este determinată de temperatură, de alcalinitatea activă a soluțiilor folosite (valoarea pH-ului), de concentrația lor în ioni și de natura reactivilor folosiți.

Datorită prezenței grupărilor amino ($-NH_2$) și carboxil ($-COOH$), în macromolecula fibroinei, aceasta are un caracter amfoter, comportându-se ca o bază, sau ca un acid, funcția predominantă, fiind însă cea acidă.

Soluțiile slab alcaline, cu un pH până la 10, au acțiuni de distrugere asupra fibroinei. Această acțiune de distrugere crește, odată cu creșterea alcalinității active (pH mai mare ca 10). Soluțiile de hidroxid de sodiu 5-7%, la fierbere, distrug mătasea naturală în câteva minute.

Acizii minerali tari, în concentrație redusă, chiar la temperatură mai ridicată, nu au acțiuni de distrugere vizibilă asupra fibroinei. În concentrație mai mare și la temperatură mai mare, acizii degradează fibroina. De exemplu, la o fierbere într-o soluție de acid, cu un pH mai mic de 1,75, timp de 30 minute, se produce o scădere simțitoare a rezistenței. Acidul clorhidric și sulfuric concentrat, dizolvă mătasea naturală chiar la rece, într-un timp scurt.

Soluțiile slabe, de 1% ale acizilor organici, nu degradează fibroina, nici chiar la fierbere timp de 1-2 ore.

Tratarea cu aceste soluții este necesară în operațiile de prelucrare a mătăsii naturale, în scopul măririi luciului natural și îmbunătățirii tuseului și drapajului.

- Acțiunea oxidanților și reducătorilor. Fibroina este foarte sensibilă la acțiunea oxidanților și în special la acțiunea hipocloriților de sodiu și de calciu, care o atacă, îngălbenind-o. Această sensibilitate față de oxidanți trebuie considerată în timpul proceselor de finisare și în special a celor de albire.

Apa oxigenată este mai puțin nocivă.

Oxidarea este catalizată de unii coloranți de cadă (de culoarea galbenă, portocaliu și roșu), de sărurile de Fe, Co, Cu și Sn. Fotooxidarea este încetinită de unii coloranți acizi, tiouree, sulfocianură de amoniu, hidroxilamină, tanin, sărurile acidului fosforic. Fierberea este deosebit de eficientă, pentru protejarea fibrei.

Rezistența la rupere scade cu 50% , după expunerea la acțiunea directă a luminii solare, timp de 200 ore.

Fibroina este stabilă la acțiunea reducătorilor ca: hidrosulfid, bioxid de sulf, bisulfid.

6.1.2. - Însoțitorii fibroinei

Sericina . Este cel mai important însoțitor al fibroinei.

Principala însușire a fibroinei, pe baza căreia se realizează procesul tehnologic al degomării, este solubilitatea în apă fierbinte (peste 90°C) ca și în soluții diluate de alcali sau acizi. Explicația acestei comportări a fost dată mai sus, prin proporția mare de grupe polare în catenele laterale.

Din soluțiile apoase, sericina poate fi precipitată cu alcool, tanin și acetat de plumb, clorură stanoasă, iod. Sericina tratată cu formaldehidă sau săruri de crom, devine insolubilă. Este sensibilă la fermenții proteolitici, spre deosebire de fibroină.

S-a demonstrat existența a două componente A și B ale sericinei, socotite ca distincte.

- Sericina A - greu solubilă, cu însușiri adsorbitive și emulgatoare;

- Sericina B, ușor solubilă, dar cu proprietăți absorbitive și emulgatoare mai reduse.

Sericina A se formează din sericina B, care este degradată progresiv în cursul degomării.

Sericina obținută în procesul de degomare, în băile de săpun respective, are însușiri de emulgator și coloid protector. Soluțiile de săpun de degomare acidulate, pot servi ca adăos la vopsire, acționând favorabil asupra uniformizării vopsirii.

- Cerurile. Cu alcool se extrag 1,5 - 3% substanțe ceracee, cu eter 0,5.

Cerurile constau din esterii alcoolilor primari cu 26 - 32 a-

tomi de carbon și acizi monobazici saturați, cu numărul de atomi de carbon între aceleași limite, dar și acizi monobazici nesaturați inferiori..

În ceruri se găsesc deasemeni hidrocarburile corespunzătoare alcoolilor.

- Substanțele minerale variază între 0,5 -1,7% și conțin silicați, sulfati, fosfați, cloruri, carbonați de potasiu, sodiu, magneziu, calciu. Se găsesc de asemenea, urme de fier.

- Coloranții naturali, care dau cunoscutele colorații galbene, roz, portocaliu, sînt pigmenții carotină și xantofilă. Gogosii verzi, conțin ca pigment, un derivat de acid flavonic.

6.2. - Pregătirea materialelor din mătase naturală

Dacă se consideră una din cele mai prețuite însușiri ale mătăsii naturale și anume rezistența la rupere, este de necontestat că fibrele sintetice egalează și depășesc cu mult etalonul. Dar la mătasea naturală, rezistența mare este însoțită de un modul de elasticitate și un modul de rigiditate torsional mare, din care cauză rezultă tuseul, draparea, flexibilitatea, „nerozitatea”, însușiri mult apreciate la mătasea naturală.

Mai există și un alt aspect în care, de asemenea, mătasea naturală nu poate fi egalată. Este vorba de secțiunea trilobală, sau triunghiulară a filamentelor, din care rezultă proprietățile optice ale fibrei, respectiv, jocul reflexiei de lumină - aspectul caracteristic al țesăturilor de mătase.

Fibrele sintetizate de mătase au secțiunea riguros constantă în lungimea lor; de aceea, aspectul este uniform pe întreaga suprafață a țesăturii. Formele și suprafețele variabile (la mătasea naturală), dau aspectul mai mult sau mai puțin mat, mai mult sau mai puțin strălucitor, cu alte cuvinte, aspectul mereu schimbător, mereu nou și pe care omul poate realiza o multitudine de efecte.

6.2.1. - Degomarea mătăsii naturale

Pregătirea mătăsii naturale are ca prim obiectiv îndepărtarea sericinii, obținerea fibroinei în stare mai mult sau mai puțin pură. Odată cu sericina se îndepărtează și alți însoțitori ai fibroinei, ca cerurile și pigmenții naturali. De asemenea, se îndepărtează și substanțele de obicei uleiurile vegetale sau minerale - folosite în operațiile de uleiare, pre-

mergătoare operațiilor mecanice de răsucire și țesere.

În abordarea acestei probleme, trebuie avute în vedere următoarele aspecte:

- îndepărtarea sericinei prin hidrolizarea și dispersarea produselor de hidroliză
- păstrarea integrității fibroinei în condițiile necesare realizării obiectivului urmărit;
- stabilitatea (aspectul) suprafeței, sau evitarea oricărei degradări a acesteia;
- valorificarea aspectului specific.

În întotdeauna se urmărește o degomare completă. Astfel, la mătasea „scru” se îndepărtează numai 2-5% din totalul de 22-30% sericină (din greutatea fibrei întregi), la mătasea „suplă”, numai 8-12%.

Degomarea se bazează pe dispersarea sericinei în apă fierbinte și în soluții diluate de acizi și alcalii, deci în lichide hidrolizante.

Aceste îndepărtări pot fi consecința unei simple dizolvări, sau a unei transformări complexe.

Pentru a determina care fenomen este predominant, trebuie să se măsoare gradul de degradare a substanțelor proteice, prin analize cromatografice.

Realizându-se degomări, în condiții identice de pH și durată, la temperaturi de 100, 120, 130, 140, 150°C, prin măsurarea gradului de degradare a sericinei, s-au obținut următoarele rezultate:

Tabelul 6.2.

Temperatura (°C)	Sericină degradată (%)
100	70
110	48
120	18
130	5 - 7
140	72
150	93

Această progresie paradoxală a acestei distrugerii a sericinei, poate fi o consecință a diferențelor de structură ale straturilor succesive de sericină, la care corespund sensibili-

tăți diferite la hidroliză, straturile interne fiind mai sensibile de cât cele externe.

La 100° degradarea afectează straturile externe, între 100-120°C ea atinge straturile mai profunde, caz în care hidroliza acestora este mai dificilă și produsele dispersate se degradează mai puțin. De la 130°C hidroliza cuprinde straturile cele mai profunde, a căror hidroliză este cea mai dificilă și este accelerată printr-o temperatură suficient de ridicată (140 - 150°C).

Din aceste analize se poate considera că degomarea nu este efectul unei simple dizolvări a sericinei, ci rezultatul unei degradări hidrolitice a acesteia.

-6.2.1. - Influența parametrilor în degomare

Degradarea sericinei în mediu apos este influențată de următorii factori:

- Reacția mediului

Pentru procedeele de degomare se poate considera ca bază de explicare a mecanismului îndepărtării sericinei, în funcție de pH-ul inițial al mediului utilizat, diagrama următoare:

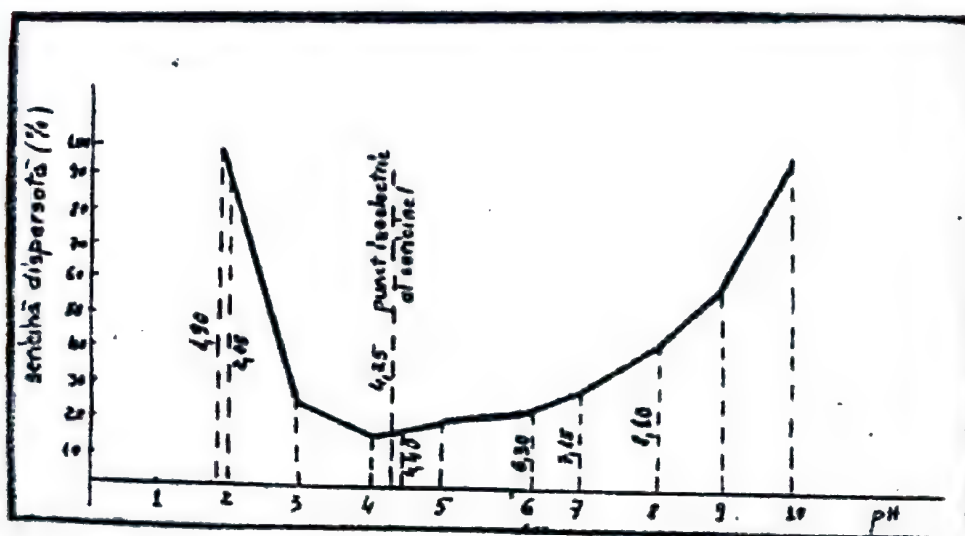


Fig. 6.3

Din grafic rezultă că îndepărtarea sericinei este maximă în două regiuni de pH și anume, la pH mai mare ca 9 și mai mic ca 2,5, întrucât la pH 4,3 (punctul izoelectric al fibroinei), pierderile sînt minime.

Dispersarea sericinei în mediu acid s-a determinat în funcție de concentrație, durată și temperatură, găsindu-se că ea este o funcție directă de concentrație, durată și temperatură

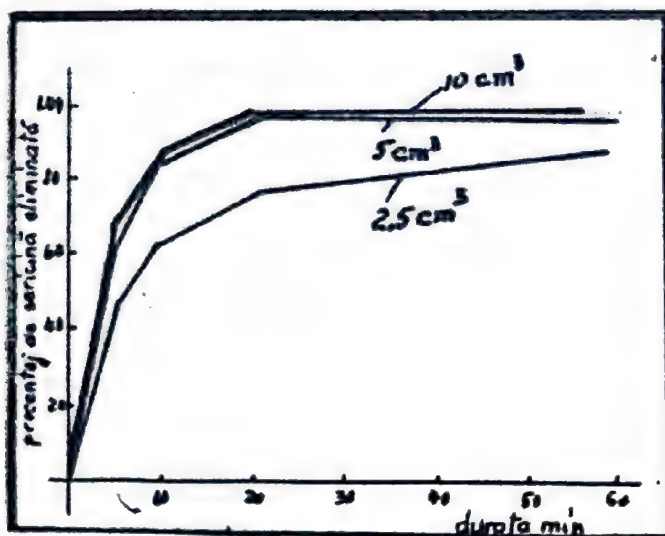


Fig. 6.4 - Influența duratei asupra degomării în mediu acid.

Temperatura - 110°C

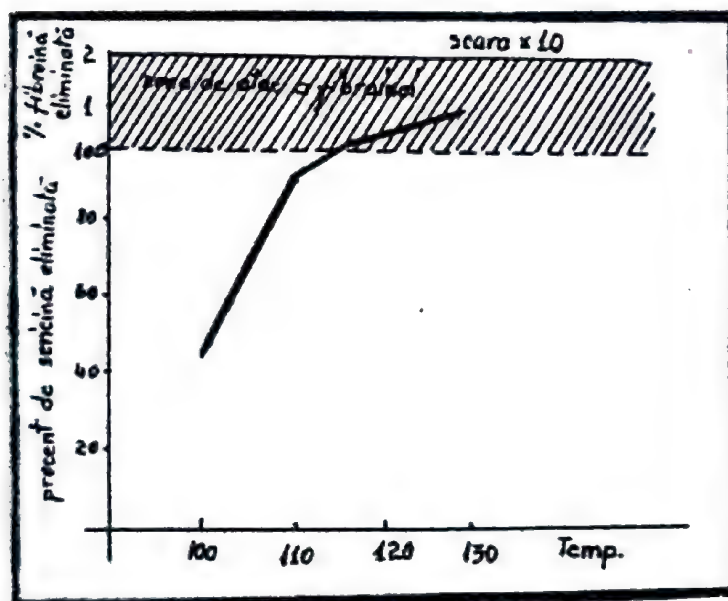


Fig. 6.5 - Influența temperaturii asupra degomării.

Experiențele au ilustrat că la temperatura de 100°C, pentru concentrații ce nu depășesc 30 ml/l, la o durată de 60 minute, limita de agresivitate a fibroinei nu este atinsă. În schimb, la temperaturi de 120°C, această limită apare, chiar la o concentrație de 2,5 ml/l, la durate de 5 minute.

Degradarea sericinei în mediu acid progresează lent, sub efectul unei creșteri a duratei de contact.

În funcție de concentrația de acid, menținându-se constantă temperatura (98°C) și temperatura, de 30 min, s-a obținut următoarea serie de rezultate:

Tabelul 6.3 - Degradarea sericinei, în funcție de concentrația acidului

Concentrația H_3PO_4 (%)	Sericină degradată (%)
2,5	28
5	31
10	39
20	46

Creșterea degradării sericinei dispersate în funcție de concentrația în acid este foarte regulată, dar lentă, ceea ce este în concordanță cu constatările stabilite pentru creșterea intensității degomării.

Comparându-se aceste rezultate cu cele obținute în mediu neutru se poate constata că diferența de sensibilitate a diferitelor straturi de sericină la hidroliză, nu se manifestă în mediu acid. Acțiunea hidrolizantă a soluțiilor acide la concentrațiile studiate, este suficient de intensă, pentru a anula aceste diferențe.

- Pentru degomarea în mediu alcalin, trebuie considerate două cazuri:

- mediul este format din soluția apoasă a unei sări bazice;

- mediul este format din soluție de săpun, a cărei alcalinitate este reglată de adaosul unei sări bazice.

În cazul utilizării soluțiilor de carbonat de sodiu, s-a constatat o dependență directă între intensitatea degomării și concentrație, durată și temperatura băii, conform diagramele 6.6, 6.7, 6.8.

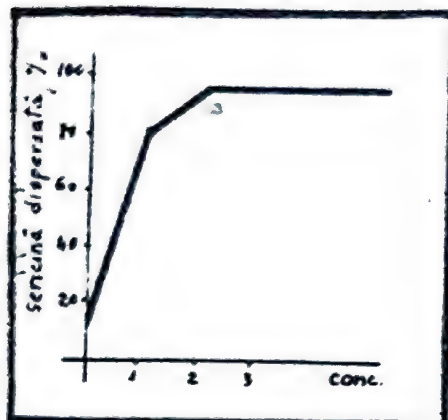


Fig. 6.6 - Indepărtarea sericinei, în funcție de concentrația de carbonat de sodiu
durata - 5 minute;
temperatura - 98°C .

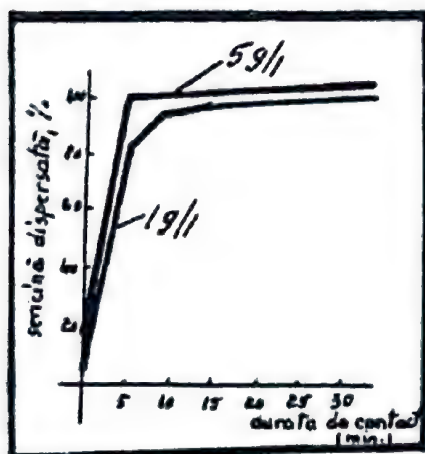


Fig. 6.7 - Indepărtarea sericinei, la durate diferite
1 - 5 g/l Na_2CO_3
2 - 10 g/l Na_2CO_3

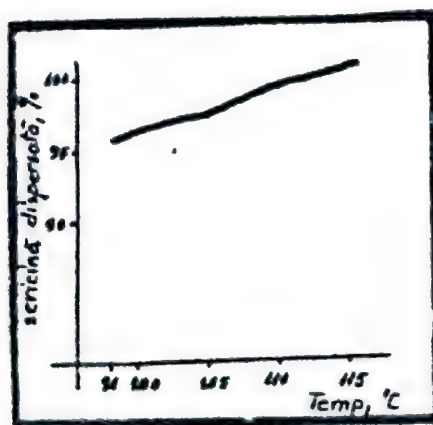


Fig. 6.8 - Indepărtarea sericinei, în funcție de temperatură.

concentrația - 1 g/l Na_2CO_3
durata - 15 minute.

La 98°C, o concentrație de 5 g/l de Na_2CO_3 este suficientă, pentru ca degomarea sericinei să apară după 15 minute de tratare. La 110°C se poate coborî concentrația soluției de carbonat de sodiu la 1 g/l, pentru ca începutul degradării sericinei să se manifeste tot după 15 minute.

Deci, alcalinitatea băii de degomare este un factor important în intensificarea procesului de degomare.

Intr-o serie de experimentări, cu folosirea de concentrații crescînde de carbonat de sodiu, în care s-au menținut constante temperatura și durata, rezultatele, care reflectă intensitatea degomării, sînt ilustrate prin următoarele date:

La concentrație de 2,5% Na_2CO_385% sericină degradată

La concentrație de 5% Na_2CO_3 - 86% sericină degradată

La o concentrație de 10% Na_2CO_3 - 97% sericină degradată.

Se remarcă că la aceiași concentrație, degradarea sericinei este considerabil mai mare, de cît în mediu acid. Dar dacă această putere de degradare a sericinei reflectă o influență favorabilă asupra intensității degomării, ea explică și riscurile pe care le prezintă atacul alcalin asupra fibroinei.

- În cazul folosirii băilor alcaline de săpun, s-au obținut următoarele dependențe:

Tabelul 6.4 - Intensitatea degomării în funcție de concentrația soluției de săpun.

Durată (min.)	conc. 2,5% pH-8,85	conc. 5% pH-9,85	conc. 10% pH-9,93			
	pierderi de greutate fibră (%)	pierderi de greutate sericină (%)	pierderi de greutate fibră (%)	pierderi de greutate sericină (%)		
5	16,4	63	18	70	23,4	95
10	20,6	81	23	90	24,7	97
15	24	94	24,6	96	25	98
20	24,6	96,5	24,7	97	25,2	99

În procesul de degomare săpunul joacă rol de substanță alcalină și agent hidrolizant (o soluție de 10% săpun, are un pH - 10)

Intensitatea degomării în funcție de pH-ul soluției de săpun, este ilustrată prin datele tabelului 6.5

Tabelul 6.5

Durata (min)	pH - 9,90		pH - 11		pH - 11,5	
	Pierderi în greutate		Pierderi în greutate		Pierderi în greutate	
	Fibră (%)	Sericină (%)	Fibră (%)	Sericină (%)	Fibră (%)	Sericină (%)
1	11,5	45	15,8	62	24,6	96,5
3	23,8	90	24,6	97	25,5	100
5	24,6	95	25,5	100	25,5	100
10	24,7	97	25,7	101	26,2	100

Datele ilustrează faptul că odată cu creșterea pH-ului soluțiilor de săpun, se accelerează considerabil viteza degomării, dar această creștere trebuie controlată foarte riguros, pentru a nu se depăși pragul de agresivitate față de fibroină.

Creșterea temperaturii băilor de săpun și în special peste 100°C, accelerează în mare măsură viteza degomării:

Tabelul 6.6.

Temperatura (°C)	Durata - 25 minute		Durata - 5 minute	
	Pierderi în greutate		Pierderi în greutate	
	fibră (%)	sericină (%)	fibră (%)	sericină (%)
98	18	71	24,6	95
110	24,5	96	25,5	100
120	25	98	25,5	100

În practică, soluțiile acide sînt rar folosite. Mediul puternic acid, necesar degomării influențează negativ rezistența fibroinei.

Pe de altă parte, soluțiile acide nu au capacitatea de emulsificare necesară pentru îndepărtarea cerurilor proprii și uleiurilor din preparație.

Soluții acide pot fi totuși folosite pentru degomări parțiale (mătasea „souple”). S-au propus și degomări în două trepte:

tratarea în prima etapă cu soluții acide, realizându-se o degomare incompletă dar fără pericol față de fibroină și tratarea în etapa a doua, cu băi de săpun, pentru completarea degomării.

Zona de pH cea mai favorabilă, rămâne 9,5 - 10,5, realizată cu soluții de săpun, cu, eventual un mic adaos de carbonat de sodiu.

Totuși, degradarea sericinei și solubilizarea ei, determină variațiile pH-ului inițial al soluțiilor utilizate pentru degomare. Urmărindu-se aceste variații, funcție de pH-ul inițial al băilor de tratare, s-a realizat diagrama 6.9.

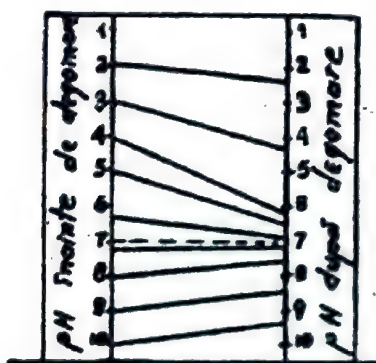


Fig. 6.9 - Variația pH-ului băilor de degomare.

- Influența temperaturii

Degomarea este puternic influențată de temperatură. În băile de săpun, obișnuit folosite, degomarea este minimă la temperaturi sub 82°C; efectul ei crește substanțial cu ridicarea temperaturii peste această valoare și este considerat maxim la temperaturi de 95-98°C.

Temperatura maximă impusă în degomare, inferioară celei de fierbere, se respectă, pentru evitarea apariției pelozității, datorită barbotării ce se produce la fierbere.

Se poate afirma că plafonul de temperatură nu decurge din pericolul temperaturii ca atare (o temperatură mai mare ar permite scurtarea duratei procesului), ci de acțiunea mecanică a bulelor de vapori de apă, care lovesc suprafața firului.

Acestea se reflectă și în faptul că se pot folosi procedee de degomare în mediu neutru, la temperaturi peste 100°C, în aparate speciale, în care nu se produce barbotarea.

Diagrama 6.10 reprezintă efectele temperaturii în procesul de degomare a firelor de mătase naturală, la două va-

lori de pH (6,36 și 7,30) și la aceeași durată (30 min.)

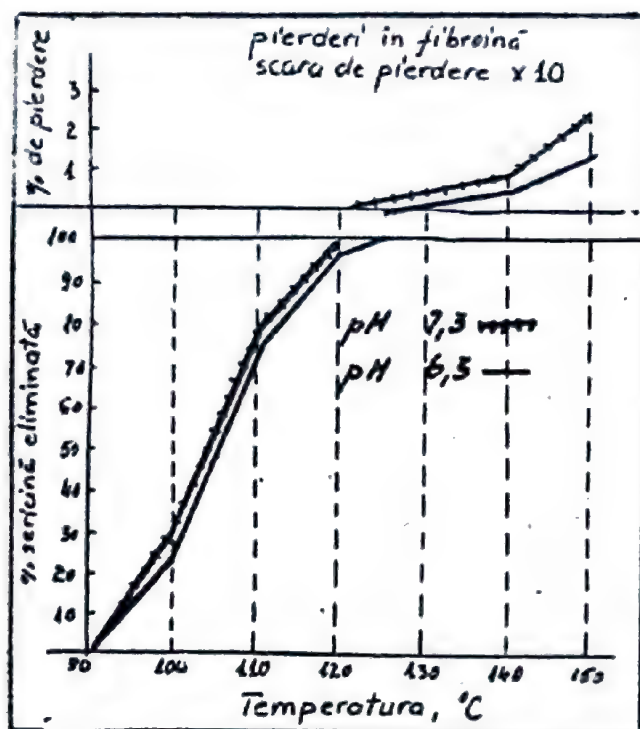


Fig. 6.10

Se observă că practic se pot obține degomări în apă „neutră”, supraîncălzită, la temperaturi între 120 – 125°C. Diagrama indică și pragul la care începe degradarea fibroinei, (120°C).

Tot legat de factorul temperatură și orientarea tehnologiilor moderne spre evitarea fierberii (cu barbotare), este de menționat evitarea fierberii prin procedeele care folosesc enzimele proteolitice, la temperaturi de 60-70°C, și care constituie astăzi obiect de studiu cu rezultate interesante.

- Influența duratei. Durata degomării variază cu compoziția băii de degomare și cu temperatura. Diagramele 6.11, 6.12 și 6.13 reprezintă influența duratei asupra degomării, în interdependență cu factorii concentrație și temperatură.

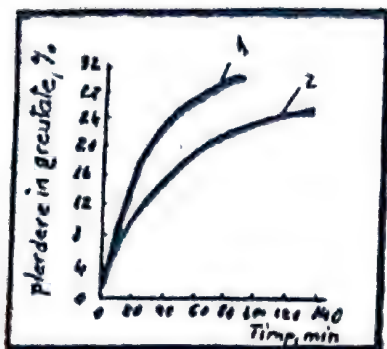


Fig. 6.11 - Influența duratei și temperaturii, în degomare.

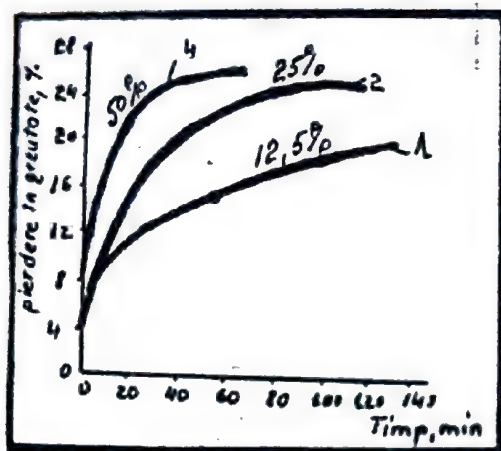


Fig. 6.12 - Influența duratei și concentrației, în degomare.

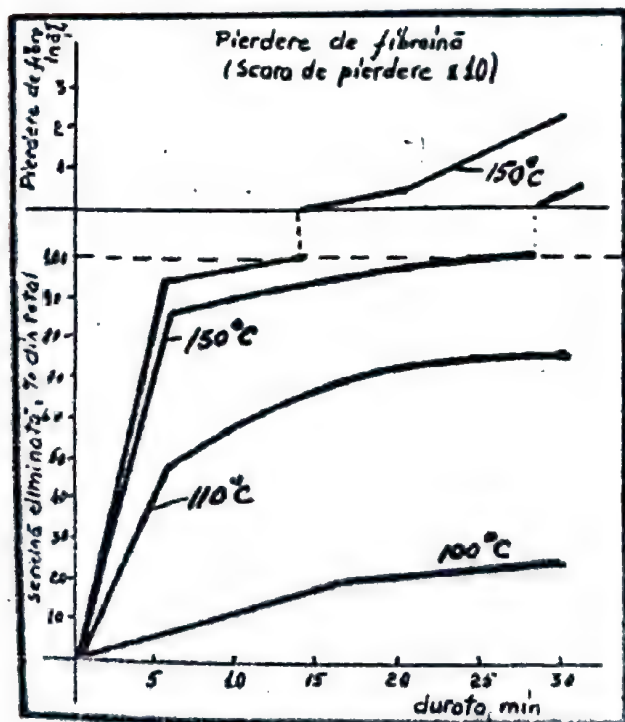


Fig. 6.13 - Influența duratei în degomarea la temperaturi mai mari ca 100°C .

Dispersarea sericinei în funcție de durată, în cazul apei pure (pH - 7,30) este reprezentată și de diagrama 6.14.

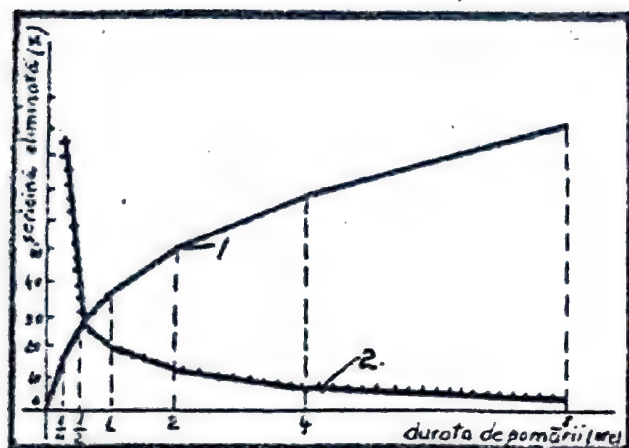


Fig. 6.14 - Influența duratei asupra degomării, la temperatura de 100°C
1 - Diagrama degomării în funcție de durată
2 - Diagrama variației vitezei maxime de degomare, funcție de durată.

- Influența apei. S-a dovedit că în prezența sărurilor de calciu și magneziu (0,2 N la 80°C), se poate produce o degradare simțitoare a fibroinei, reflectată în scăderea viscozității soluției cupro-amoniacală:

	Fără sare	NaCl	Na ₂ SO ₄	KCl	KI	CaCl ₂	BaCl ₂
Viscozitate (cP)	6,7	5,8	6,1	4,8	5	3	3

În general, distrucția fibroinei este o funcție de concentrația totală de electroliți din soluția de tratare, ca și de natura acestora.

6.2.1.2 - Agenții de degomare

După cum s-a arătat mai sus, cel mai folosit agent de degomare este săpunul.

- Pentru degomare, în sensul îndepărtării sericinei, săpunul nu acționează de cât prin alcalinitatea sa, rezultată în urma hidrolizei în mediu apos.

Chiar numai sub acest aspect, săpunul este superior substanțelor bazice. La tratarea mătăsii naturale cu o soluție de hidroxid de sodiu sau de carbonat alcalin, se constată o scădere rapidă a pH-ului inițial. Acest lucru se constată prin combinarea sericinei, respectiv, produsele ei de hidroliză (aminoacizi), cu alcaliile.

Scăderea pH-ului sub 9 micșorează însă, acțiunea băii de degomare. Soluția de săpun, în concentrație corespunzătoare, este o soluție tampon. Pe măsură ce alcalinitatea dată de ea, prin hidroliză, este consumată de sericină, excesul de săpun eliberează noi cantități de alcalii. La concentrații suficiente de săpun, variația pH-ului inițial, stabilit de exemplu la 10, nu scade sub 9 la finele degomării.

Folosirea unor soluții tampon din amestecuri de carbonat de sodiu și bisulfat de sodiu, cu pH suficient de stabil, este inferioară folosirii săpunului care prezintă și însușiri tensioactive necesare îndepărtării și altor impurități (ceruri, uleiuri de preparație).

- Insușirile tensioactive ale săpunului contribuie și la menținerea în suspensie a sericinei și cerurilor îndepărtate, împiedicând redepunerea lor pe fibră.

- Pe de altă parte, folosirea soluțiilor de săpun, mai prezintă un aspect important: Mătasea degomată în băi de săpun prezintă un tuseu moale, suplu și plăcut, în timp ce mătasea degomată în soluții de alcalii, este aspră și lipsită de suplețe. Aceasta se explică prin afinitatea fibroinei pentru așa numitele săpunuri acide, rezultate din hidroliza săpunului. Combinarea acestor săpunuri cu grupele aminice ale fibroinei conferă mătăsii naturale, însușirile arătate.

Pentru înțelegerea mecanismului degomării, trebuie menționat că detergenții sintetici, de exemplu, sulfații de alchil, care dau soluții apoase neutre, nu degomează mătasea, dacă nu se adaugă în soluții și substanțe alcaline.

Deci, în degomare, săpunul acționează în primul rând, prin alcalinitatea soluțiilor sale.

Soluțiile de săpun folosite la degomare au concentrații de 10 - 20 g/l, ceea ce, la un raport de flotă de 1:30, corespunde unui consum specific de 30-60% din greutatea mătăsii naturale. pH-ul unei soluții de 10 g/l săpun este de 10.

În ceea ce privește calitatea săpunului, se recomandă folosirea săpunurilor cu punct de turbare mic (cu titlul amestecului de acizi grași care stau la baza săpunului, mic). Din acest punct de vedere sînt corespunzătoare săpunurile pe bază de acid oleic.

Alegerea săpunurilor cu punct de turbare mic este necesară

gi din punctul de vedere al spălării finale, care este avantajată în acest fel. Procesul de degomare, nefiind - în ceea ce privește sericina - un proces de detergență, nu este sensibil influențat de faptul că însușirile detergente ale acestor săpunuri, scad cu temperatura.

Pentru degomare se folosește un săpun de oleină, lipsit de alcalii libere (maxim 0,05% NaOH). El se dizolvă ușor și nu gelatinizează în concentrații mari, la temperatură joasă, deci nu lipește firele fine de mătase naturală și se îndepărtează ușor prin clătire.

S-a dovedit că un adaos de alcalii în baia de degomare îmbunătățește efectul săpunului.

6.2.1.3 - Degomarea fermentativă

Procedeul se bazează pe folosirea enzimelor proteolitice ca papaina, tripsina, pepsina.

Nu este recomandabilă o degomare completă cu enzime, deoarece se produce și degradarea fibroinei. Este practicabilă degomarea incompletă cu enzime, urmată de o tratare în soluție de săpun.

Metoda se aplică la țesături mixte din mătase naturală și acetat, sau lână, care nu pot fi supuse unui tratament alcalin, de degomare.

6.2.2 - Albirea mătăsii naturale

Coloranții mătăsii naturale crude se găsesc în sericină. O degomare riguroasă ar trebui să dea un material suficient de alb. Totuși, fie din cauza degomării necomplete, fie din cauza adsorbției pigmentului colorat de către fibroină, mătasea degomată prezintă o colorație galben-verzuie.

Pentru albirea mătăsii naturale se folosesc metode reductive și metode oxidative.

- Albirea cu bioxid de sulf se folosește în unele cazuri, la fire.

Albul obținut este satisfăcător, dar nu este stabil.

- Albirea cu sulfiți sau bisulfiți este rar folosită la mătasea naturală.

- Albirea cu apă oxigenată este cea mai folosită metodă de albire.

În principiu, mecanismul de albire este același, ca la lână.

Ținând seama de sensibilitatea la alcalii și oxidanți a mătăsii

naturale, temperatura de tratare nu trebuie să depășească 70-75°C, în schimb concentrațiile de apă oxigenată sînt mai mari. Se folosesc soluții cu pH între 8,5 și 9,5, alcalinizarea realizînd-se cu hidroxid de sodiu și silicat de sodiu ca stabilizator.

Considerînd temperatura redusă și alcalinitatea moderată, concentrația de apă oxigenată nu scade esențial. Astfel, pentru o catifea de mătase naturală tratată patru ore la 75°C, concentrația inițială de 2 g/l, oxigen activ a scăzut numai la 1,6 g/l. De aceea, este rațional de a se folosi băile de apă oxigenată la mai multe cicluri de albire, prin reconcentrare.

Pentru mătasea naturală Tussah, concentrația de apă oxigenată trebuie mărită pînă la 4 g/l oxigen activ.

Alte metode de albire a mătăsii naturale:

- Se mai pot folosi pentru albirea mătăsii naturale alte substanțe oxidante ca perboratul de sodiu sau permanganat de potasiu.

Pentru albirea mătăsii naturale care mai conține sericină, se mai folosesc uneori, azotit de sodiu sau acid nitrozil-sulfuric. Procedeele sînt greu de condus și nu dau întotdeauna rezultate satisfăcătoare.

6.2.3 - Îngreunarea mătăsii naturale

Prin degomare, mătasea naturală pierde 25-30% din greutatea ei inițială, ceea ce se reflectă apoi în drapajul înrăutățit al materialului.

Pierderile în greutate și de volum suferite de mătasea naturală prin degomare, pot fi compensate prin tratarea materialului cu soluții de săruri, care sînt adsorbite și fixate de fibră, nefiind îndepărtate prin tratamentele ulterioare de vopsire, spălare, etc.

În mod obișnuit, îngreunarea mătăsii nu se oprește la compensarea pierderii de degomare - îngreunare denumită în tehnologie „al pari” - dese ori, cantitatea de substanță de îngreunare înglobată în material, depășind cu mult pierderea de degomare - îngreunare „peste pari”.

O creștere exagerată însă, a procentului de îngreunare, scade rezistența și alungirea firului de mătase naturală, pre cum și a luciului. Din aceste motive se obișnuiește să nu se depășească

100% sau maxim 150% din greutatea inițială.

Prin îngreunare, mătasea naturală crește în greutate, dar și în volum, îmbunătățindu-se așa numita însușire de „drapare”.

Pentru îngreunarea mătăsii naturale se pot folosi diferite săruri minerale, cele mai folosite, fiind sărurile de staniu. Se mai practică - pe scară mai redusă - și o îngreunare mixtă, cu substanțe tanante și săruri metalice (de fier, de staniu), dar numai pentru țesăturile care se vopsesc în culori închise.

Condițiile și mecanismul îngreunării cu staniu, au format obiectul unor studii amănunțite.

O schemă de orientare a procesului tehnologic este următoarea:

- Tratarea mătăsii naturale într-o baie care conține clorură stanică, de concentrație 11-16% (exprimată în staniu). Temperatura băii este de 15-18°C, temperaturi mai mari, fiind periculoase pentru fibră, iar mai mici, provocând inegalități și cristalizarea sării stanice.

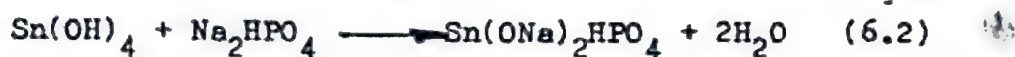
Fibroina adsorbe tetraclorura stanică, iar în fibra umflată are loc hidroliza, după schema:



Acidul clorhidric este legat de fibroină ca orice acid mineral, iar hidroxidul stanic se precipită ca un gel în interiorul fibrei, fiind absorbit de acesta. Aciditatea soluției trebuie menținută, pe cât posibil mică, corectarea făcându-se prin adăugare de amoniac.

Dacă reacția de hidroliză nu este completă, în baia de clorură stanică, ea continuă în baia următoare, de spălare, în care o parte din acidul clorhidric este cedat de fibră.

- Tratarea cu o soluție de fosfat disodic, concentrație 110-150 g/l, la temperatura de 50-60°C, când are loc reacția:



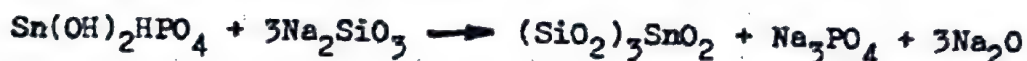
Hidroxidul de sodiu format reacționează cu fosfatul disodic în exces, iar hidroxidul stanic în prezența hidroxidului de sodiu, trece în stanat de sodiu, conform reacțiilor:



Aplicarea acestei „fosfatări” este insolubilizarea hidroxidului stanic.

Considerînd că tratamentul cu tetraclorură stanică se repetă de cîteva ori (otratare este numită un „pas”), fosfatarea este neesară pentru evitarea dizolvării hidroxidului stanic, în baia acidă de tetraclorură stanică.

- După efectuarea numărului dorit de tratamente (pasuri), cu tetraclorură stanică și fosfat disodic - funcție de amploarea îngreunării dorite - urmează tratarea cu o soluție de silicat de sodiu (3-5%), în care are loc reacția:



Acidul fosforic este eliminat din structura compusului final, care rămîne fixat pe fibră.

În ceea ce privește amploarea îngreunării, ea trebuie limitată, ținînd seama de influența negativă pe care o are cantitatea mare de săruri stanice asupra rezistenței fibrei, conform figurii 6,15.

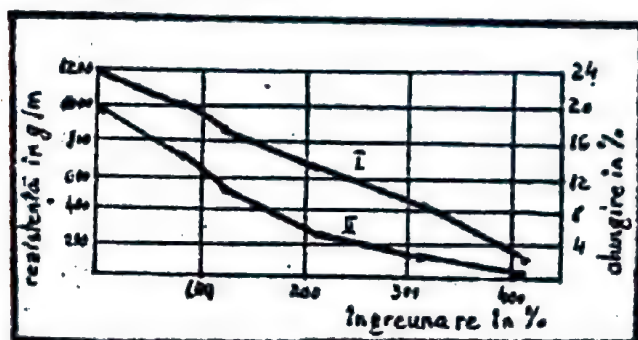


Fig. 6.15 - Indicii dinamometrici ai fibrei de mătase naturală, după procesul de îngreunare.

I - rezistența la rupe
re

II - alungirea.

Se remarcă din aceste diagrame că indicii dinamometrici ai fibrei de mătase naturală, scad progresiv, cu creșterea procentului de îngreunare.

Si degradarea fotochimică a mătăsii naturale este puternic accelerată de prezența sărurilor metalice.

Se consideră că o îngreunare „peste pari” de 30%, nu este nocivă pentru fibră.

Se mai pot folosi pentru îngreunarea mătăsii naturale și acetatul de zinc, aluminatul de bariu, săruri de plumb, zirconiu.

Capitolul 7 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN FIBRE ARTIFICIALE

Obiectivele pregătirii acestor țesături diferă într-o anumită măsură de acelea ale pregătirii țesăturilor de bumbac. Impuritățile naturale, specifice bumbacului, nu există la aceste fibre.

Este necesară însă curățirea de substanțe folosite în filatura fibrelor artificiale, așa numitele substanțe de avivare, precum și de cele folosite la înclieiere, în prepararea țesătoriei. La acestea se mai adaugă și coloranții folosiți pentru marcarea firelor în special celor de crep, precum și eventualele pete de ulei de pe mașină.

Tehnologia pregătirii țesăturilor din fibre artificiale este determinată și de natura firelor, deosebindu-se tehnologia de pregătire a materialelor de mătase artificiale (fire formate din filamente) de aceea a țesăturilor din celofibră (fire obținute din filatură mecanică).

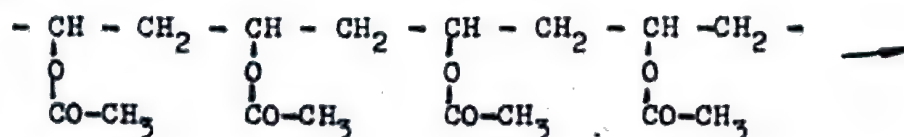
7.1. - Tehnologia pregătirii țesăturilor de mătase

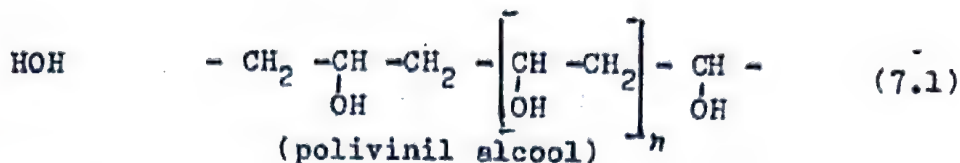
7.1.1 - Descleierea mătăsii artificiale. Indepărtarea agentului de înclieiere aplicat urzelilor în prepararea țesătoriei este o operație cu efect hotărâtor asupra desfășurării corecte a întregului proces de finisare.

Dacă de la început, la înclieierea urzelilor se întrebuintează produse perfect solubile în apă (utilizate pe scară din ce în ce mai largă în întreprinderile moderne) se asigură eliminarea a doi factori de nesiguranță din procesul de descleiere. Se elimină descleierea enzimatică (dificilă și cu volum mare de timp) și folosirea grăsimilor și cerurilor insolubile în apă și hidrofobe.

După specificul producției, pentru țesăturile de viscoză, agenții de înclieiere pot fi: uleiul de în, sau substanțe peliculogene solubile, de exemplu cleiul sau polivinil alcoolul.

-Polivinilalcoolii sînt substanțe macromoleculare, cu însușiri peliculogene, obținuți prin hidroliza poliacetatului de vinil:





Hidroliza poate fi totală sau parțială. În comerț, produsele oferite ca agenți de înclăiere, au de asemenea grade diferite de hidrolizare. Se consideră hidroliza totală, dacă poli-acetatul de vinil rămâne în proporția de 0-3%. Produsele parțial hidrolizate mai conțin 11-20% poliacetat de vinil.

Deși alcoolii polivinilici sînt solubili în apă - spre deosebire de amidon - totuși îndepărtarea lor de pe material implică unele adaptări.

Factorii importanți care influențează capacitatea de îndepărtare a gelului format în primul stadiu al solvirii și viteza de solvire, relativ mică.

Pe de altă parte, substanțele peliculogene oferite în comerț pot avea grade medii de polimerizare diferite. În funcție de gradul de polimerizare variază însușirile soluției de aplicare și ale peliculei rezultate. La pelicula formată, rezistența la rupere, la sfîșiere, flexibilitatea și alungirea cresc cu creșterea gradului mediu de polimerizare.

Cele două aspecte menționate, gradul de hidroliză și gradul mediu de polimerizare, influențează cumulat și solubilitatea produsului. Solubilitatea descrește cu creșterea gradului mediu de polimerizare și cu gradul de hidroliză. Astfel, un polivinilalcool complet hidrolizat este insolubil în apă rece, dar solubil în apă fierbinte, în timp ce un polivinilalcool parțial solubilizat este solubil atât în apă fierbinte cît și în apă rece.

Dacă considerăm și gradul mediu de polimerizare reflectat în viscozitatea soluțiilor, rezultă:

- un polivinilalcool complet hidrolizat și de mare viscozitate este relativ greu solubil;

- un polivinilalcool parțial hidrolizat și de mică viscozitate este ușor solubil.

Cum însă, gradul mediu de polimerizare, respectiv viscozitatea, este determinanta principală a indicilor fizico-mecanici ai peliculei, trebuie să se recurgă la soluții de compromis, între interesele țesătorului și ale finisorului.

Cu alte cuvinte, se pot alege substanțe polivinilalcoolice care să genereze pelicule cu indici fizico-mecanici satisfăcători și care în același timp să nu provoace greutate la descleiere.

Pentru îndepărtarea peliculei de polivinilalcool de pe țesătură, intervin factori ca: solubilitatea intrinsecă, viteză de solubilizare și viscozitatea gelului solvatat. Aceasta din urmă se formează la umflarea peliculei, în timpul udării țesăturii supusă descleierii, deci la începutul procesului de dizolvare și viscozitatea sa constituie o frână pentru descleiere. Si viteza de dizolvare, așa cum rezultă din cercetarea acestui proces, este mică. De aceea și descleierea țesăturilor de viscoză, a căror fire au fost înclăiate cu polivinilalcool este un proces care trebuie elaborat cu atenție, pentru stabilirea parametrilor optimi din punct de vedere tehnologic și economic.

Factorii tehnologici care influențează procesul de descleiere sînt: temperatura băii de spălare, detergentul și acțiunea mecanică.

Practic, descleierea implică trei stadii și anume:

- umflarea peliculei cu formarea unui gel solvatat;
- dizolvarea propriuzisă și
- dispersarea substanței dizolvate.

Primul stadiu, umflarea, este favorizată de prezența unui agent de udare, fiind util și un adaos de hidroxid de sodiu. Pentru solvatarea cât mai avansată a gelului este necesară o perioadă de depozitare într-un bazin, într-o pipă. Foarte eficientă s-a dovedit și aburirea materialului ud.

Pentru dizolvare și dispersare trebuie să se țină seama, în primul rînd, de natura polivinilalcoolului, care determină, temperatura de dizolvare. În general, temperatura de 80°C asigură descleierea, în cele mai multe cazuri.

Termenul de dispersare se referă la următorul aspect: polivinilalcoolul dizolvat are tendință de aglomerare și redpunere pe material. Dispersarea este în general asigurată de acțiunea mecanică, la rîndul ei dependentă de utilaj, de temperatura soluției și de cantitatea acesteia. În general se recomandă spălarea riguroasă cu cantități mari de apă curgătoare. Trebuie subliniat, că în special la polivinilalcoolii complet hidrolizați, spălarea este faza determinantă.

În cazul înclăierilor care pe lîngă polivinilalcooli

conțin și alți agenți de încheiere, de exemplu clei, sau adaosuri de substanțe grase sau higroscopice, acestea fiind incluse în pelicula polivinilalcoolică, sint îndepărtate odată cu aceasta. Totuși, în unele cazuri, în cantități mai mari de adaosuri, pot apare probleme de redepuneri. În acest sens, se recomandă eventuala folosire la descheiere a unor solvenți. Si adaosul de hidroxid de sodiu este util, pentru saponificarea, cel puțin parțială, a grăsimilor.

- Uleiul de in în emulsie este încă folosit pe scară largă pentru încheierea firelor de urzeală.

Caracterul nesaturat al acizilor grași din trigliceridele uleiului de in - acidul oleic, acidul linoleic și acidul linolenic - conferă acestuia însușirea de ulei siccativ. Prin oxidare și polimerizare se formează pelicule de linoxină care îmbracă firul.

Un film de linoxină corespunzător necesităților țeserii și în același timp cu o capacitate de umflare necesară îndepărtării lui ulterioare de pe țesătură, se obține din ulei de in fiert în prealabil, în care a avut loc deci o oxidare preliminară, cu formare de peroxizi.

Pe firul tratat cu soluția, respectiv emulsia de ulei, polimerizarea peroxizilor - în timpul uscării - trebuie să se realizeze repede, pentru a se obține produse cu capacitate de umflare bună, de aceea se adaugă uleiului, substanțe acceleroare (siccative) ca: naftenați de plumb sau cobalt.

Trebuie însă considerat și pericolul ce-l prezintă încheierea cu ulei de in, sub aspectul influenței asupra fibrei. Se pot produce oxidări ale celulozei datorită substanțelor peroxidice, precum și acțiuni hidrolitice, datorită formării unor fracțiuni acide din depolimerizarea linoxinei.

De regulă pentru descheierea acestor articole se folosesc băi de săpun neutral (5-10 g/l), cu adăugarea de carbonat de sodiu (3-5 g/l).

Pentru țesăturile de acetat de celuloză, baia de descheiere conține numai săpun, fără alcalii (săpun „neutral“)

Pot fi folosiți în băile de descheiere și detergenții sintetici ca alcooli grași sulfatați, produse de condensare ale acizilor grași. În cazuri speciale - greutăți în îndepărtarea linoxinei - se folosesc produse ce conțin, pe lângă săpun și solvenți.

7.1.2 - Obținerea țesăturilor crep de mătase artificială

Țesăturile crep au în structura lor fire care au fost supuse în prealabil unei răsuciri (torsionări), de cel puțin 1400 ture/m. Tensiunile latente introduse în fir prin răsucire în momentul când țesătura este udată, deci fibra umflată, tind să deașucească firul. Datorită faptului că acesta este fixat în structura țesăturii, deașucirea nu se poate produce, efectul este o contractare relativ mare a firului (aproximativ 15% -20%) și apariția unui aspect grăunțos al firului, respectiv al țesăturii.

Efectul de creponare depinde deci în primul rând de răsucirea inițială a firelor și în al doilea rând de capacitatea de umflare a fibrelor; aceasta, în sensul definirii de mai sus a efectelor crep.

Capacitatea mare de umflare a fibrelor de celuloză regenerată face ca mătasea artificială din aceste fibre să fie foarte potrivită pentru obținerea de țesături crep.

Pentru țesăturile crep, operațiile de descleiere și creponare se pot realiza simultan, fără a se omite însă, condițiile necesare pentru atingerea fiecărui obiectiv în parte.

Pentru evitarea defectelor de creponare este necesar, în primul rând, ca tratarea țesăturii în baia de creponare (primul tratament ud) să fie realizată în stare lată.

Alți factori care influențează creponarea sînt compoziția băilor și temperatura.

De regulă, pentru creponarea țesăturilor din viscoză se folosesc băile de descleiere, cu reglarea alcalinității acestora, funcție de umflarea dorită (alcalinitatea mai mare mărește umflarea fibrei, deci viteza de creponare).

Cu privire la temperatura băilor este recomandabil ca creponarea să fie făcută la 40-50°C, cu ridicarea treptată a temperaturii, pînă la 70-80°C, pentru țesăturile de acetat și pînă la fierbere, pentru cele din viscoză sau cupro. Regimul de temperatură indicat pentru creponare, corespunde și unei îndepărtări optime a agentului de înclaiere. O temperatură de creponare inițială, mare, poate să „fixeze” o parte din agentul de înclaiere, în sensul favorizării pătrunderii acestuia în fir și a unei îndepărtări dificile.

Capitolul 8 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN FIBRE SINTETICE

8.1 - Degresarea materialelor din fibre sintetice

Această operație de curățire a materialelor sintetice are în principiu, următoarele obiective:

- eliminarea produsilor de încheiere solubili în apă, sau emulsionabili;
- eliminarea produselor de avivare, antistatizare, uleiare;
- eliminarea impurităților accidentale;
- eliminarea coloranților folosiți pentru marcarea fibrelor

- creponarea țesăturilor cu desene în relief;
- o parțială eliminare a diferențelor de tensiune, survenite din filatură, preparatie, țesătorie sau tricotare.

Agregatele de spălare, tipul de tratament, adaosul din baie, temperatură, durată, se aleg în funcție de tipul de fibră, de articol, de destinație.

Spălarea materialelor din fibre poliemicice și poliesterice se realizează de obicei cu detergenți anionactivi sau neionogeni, în concentrație de 3-6 g/l. Eventual, detergentul folosit în spălare conține și un solvent organic, acest lucru fiind util în cazul materialelor puternic uleiate. Pe lângă detergent se adaugă în baie 2-3 g/l carbonat de sodiu.

Pentru materialele din fibre poliacrilo nitrilice, trebuie avut în vedere clasa de coloranți cu care urmează să se realizeze vopsirea. În cazul vopsirii cu coloranți bazici se evită adaosul de carbonat de sodiu la spălare, deoarece alcaliile se fixează pe fibră, fiind greu de îndepărtat iar apoi pot provoca precipitări de colorant.

Pentru aceste fibre se preferă detergenți neionogeni.

Temperatura de spălare este de 50-60°C, evitându-se temperaturi mai mari, care ar putea provoca contractările neuniforme ale materialelor.

8.2 - Fixarea materialelor din fibre sintetice

Tratamentele termice cu aer cald sau cu abur în amestec cu aer, aplicate la fixarea materialelor din fibre sintetice, au ca obiectiv schimbarea unora sau mai multora din caracteristicile produsului finit (fire, țesături, tricoturi): structura, forma, dimensiunile, proprietățile mecanice. O consecință importantă a tratamentelor de fixare este și modificarea proprietăților tinctoriale ale materialului textil.

-În operațiile mecanice de transformare a fibrelor în țesături și tricoturi, caracteristicile produsului sunt determinate pentru un tip de fibră dat, de parametrii procesului de prelucrare mecanică.

Fibrele sunt forțate să ia o formă care diferă de cea inițială. Se creează tensiuni și fibrele capătă poziții care corespund cu un echilibru de forțe; la rândul lui acest echilibru de forțe controlează structura rezultată. Proprietățile produsului vor fi deci determinate și de acest echilibru. Din punct de vedere fizic, echilibrul este o poziție de energie minimă, mai exact, un sistem oarecare (de exemplu un ansamblu de fibre dintr-un produs textil), care își schimbă forma, numai dacă schimbarea duce la descreșterea energiei.

Impediențe macrosterice și rezistențe de fricțiune, pot fi învinse, de acțiunile mecanice exercitate asupra țesăturii. Fibrele se pot mișca și astfel structura țesăturii, de echilibru, poate fi deranjată. De aceea țesătura crudă nu este utilizată ca atare.

- Prelucrările chimice la care sunt supuse în continuare produsele textile (spălarea, vopsirea, albirea, etc), care sunt însoțite și de acțiuni mecanice, modifică și ele echilibrul forțelor caracteristice produsului.

Tratamentele chimice pot să producă în principiu, modificarea a trei factori, care sintetizează proprietățile produsului și sunt corelați cu schimbările fibrei:

- forma relaxată și dimensiunile fibrelor;
- proprietățile mecanice;
- proprietățile fricționale și de suprafață ale fibrelor.

Reluând aspectul referitor la poziția și forma ocupată de fibre în fire și țesături, se poate aprecia că fixarea unui

material textil este legată de formele de echilibru pe care acestea le pot căpăta.

În practică, noțiunea este folosită pentru stabilizarea unei structuri într-o formă particulară.

Se pot deosebi două cazuri importante de fixări:

- intenționate, fixarea industrială și călcarea casnică;
- neintenționate (supratensionări în timpul prelucrării răsuciri, încrețiri, gîfonări, etc)

Din alt punct de vedere se pot deosebi următoarele tipuri de fixare:

- fixare în forma dată:
 - fixare plană, bidimensională a țesăturilor sau tricoturilor;
 - fire pe forme înfășurate.
- fixare cu libertate de relaxare:
 - contracția sculurilor;
 - contracția țesăturilor prin relaxare.
- fixare în forma impusă:
 - plisare;
 - ondulare.

Cu privire la durabilitatea efectului, se pot realiza efecte temporare, semipermanente și permanente (fixarea industrială).

Fixarea este un proces complex, în care pot fi implicați mai mulți factori ca: temperatură, umiditate, tensiune. Acțiunea acestor factori se pot exercita separat sau simultan, în proporții diferite și în durate diferite.

Fixarea modifică însușirile firelor și aranjarea macromoleculelor și stabilizează însușirile produselor.

8.2.1. - Influența tratamentelor termice asupra fibrelor sintetice.

Tratamentele termice modifică:

- diagrama sarcină-alungire și implicit tenacitatea, alungirea, modulul, revenirea formei;
- forțele de contracție și respectiv umflarea.

Modificările structurale sub acțiunea termică implică mișcări și rearanjări.

Cea mai importantă rearanjare este orientarea la axul

fibrei la care se adaugă și numărul undulațiilor și poziția lor.

De reamintit, structura bifazică a fibrelor, caracterizată prin alternarea zonelor cristaline, mai ordonate, cu cele amorfe, mai puțin ordonate. Se presupune și existența unei stări intermediare între regiunile cristalină și cele amorfe.

Pentru fibrele sintetice, raportul cristali-amorf este un factor hotărâtor pentru permeabilitatea fibrei, dar nu singurul. Un alt aspect este orientarea macromoleculelor.

Prin modificarea orientării unei fibre se înțelege, în special orientarea macromoleculelor, respectiv a segmentelor acestora, în zonele amorfe. Zonele amorfe sînt spațiile din fibră în care pătrunde apa și substanțele dizolvate în ea. Dacă orientarea macromoleculelor în zonele amorfe este mare, permeabilitatea pentru coloranți este micșorată și invers.

În general deci, pentru procesele noastre din finisare sînt la fel de importante schimbările care se produc în raportul cristalin-amorf, ca și modificările ce se produc în zonele amorfe.

Raportul cristalin-amorf, cît și orientarea macromoleculelor este determinată de condițiile etirării. Acești factori sînt însă influențați și de tratamentele termice și hidrotermice la care sînt supuse fibrele, atît în fabricație, cît și în prelucrarea lor în industria textilă. În toate aceste tratamente, pe lîngă efectul rezultat din acțiunea căldurii și eventual a apei, intervin și cele rezultate din tensionare. Trebuie reținut că structura supramoleculară a unei fibre, reflectată în cristalinitate și grad de orientare, poate varia de la fir la fir, dacă procesele menționate, nu sînt conduse corespunzător. În special la firele filamentare este foarte important ca în cursul proceselor de fabricație și în prelucrarea în industria textilă, acțiunea temperaturii, a apei și tensionării să fie cît mai uniformă pentru fiecare filament și fir în parte.

Neuniformitățile de structură macromoleculară se răsfrîng asupra aspectului final al țesăturilor și tricoturilor vopsite. Dacă de exemplu, în urzeala unei țesături sînt introduse fire cu asemenea neuniformități, rezultă materiale striate.

8.2.1.1.- Semnificația temperaturii de vitrifiere

O caracteristică de bază a substanțelor macromoleculare este temperatura de tranziție de ordinul II, sau de vitrifiere,

notată cu T_v . Aceasta este temperatura la care partea amorfă a fibrei trece din starea sticloasă în zona de deformări înalt elastice, și cuprinde o zonă îngustă de temperaturi.

În stare sticloasă, la temperaturi sub cea de vitrifiere deci, fibra este puțin permeabilă pentru agenții chimici. La temperaturi mai mari de cît T_v , segmentele de macromolecule devin mai mobile, se pot mișca, se formează între macromolecule, fante, ceea ce permite pătrunderea agenților chimici și a coloranților, cum și difuzia mult mai rapidă a acestora.

Faptul că sub temperatura de vitrifiere permeabilitatea fibrei este foarte redusă, corespunde cu starea sticloasă în care se găsește polimerul și care poate fi asemănată cu cea a unui lichid înghețat.

Agitarea termică a macromoleculelor în această stare este foarte mică. Există unele oscilații ale atomilor în jurul poziției lor de echilibru, dar aceste mișcări sînt foarte mici.

Peste temperatura de vitrifiere, fibra este „desghețată”, macromoleculele capătă energie mai mare și pot face loc mai ușor, moleculelor străine.

Revenind la condițiile în care se desfășoară procesul de fixare, se poate preciza că factorii temperatură și vapori de apă acționează în sensul mării cristalinității și scăderii gradului de orientare, în timp ce factorul tensiune acționează în sens invers.

8.2.1.2. - Influența vitezei de răcire

O răcire lentă dă o cristalinitate mai mare de cît o răcire rapidă. Se pare că cu cît se răcește mai repede, cu atît fibra rămîne mai aproape de starea la care s-a găsit la încălzire; o stare dezorganizată, caracterizată printr-o slabă cristalinitate.

Din contră, în cursul unei răciri suficient de lentă, moleculele care au atins un grad de libertate ridicat păstrează mai mult timp capacitatea de a se reorganiza pentru a forma zone de puternică coeziune cristalină, ceea ce explică cristalinitatea mai mare observată după revenirea la temperatura ambiantă.

O încălzire lentă, urmată de o răcire rapidă, conduce practic la aceleași rezultate, ca și o încălzire rapidă, urmată de o răcire lentă. Se pare că cu cît se dezorganizează mai mult

structura, cu atât posibilitatea de recristalizare este mai mare

În general, pentru materiale dăin fibre poliamidice și poliesterică, tratamentele termice provoacă transformări, în sensul creșterii cristalinității și scăderii gradului mediu de orientare. Fibrele poliacrilonitrilice studiate se dovedesc stabile la tratamentele termice.

Așa dar, variind factorii tensiune (în prezența sau absența vaporilor de apă), viteza de încălzire și răcire, este posibil să se modifice substanțial structura finală, pentru tratamente efectuate la aceeași temperatură.

O primă consecință tehnologică a acestor considerente este aceea că procesele de termofixare trebuie să se desfășoare la temperaturi mai mari de cât temperatura de vitrifiere. Prezența unui agent de umflare, apa, sau alți agenți, favorizează ruperea legăturilor.

Deci, temperatura de vitrifiere ar constitui limita inferioară a temperaturilor folosite în timpul fixării. Pe de altă parte însă, este evident că viteza întregului proces, este că viteza întregului proces de rearanjare a macromoleculelor va fi cu atât mai mare, cu cât temperatura de lucru va fi mai îndepărtată de temperatura de vitrifiere.

Intervin și alte considerente la alegerea unui regim de temperatură, de exemplu, modificarea tinctorială la poliester, dar în orice caz, trebuie o limită superioară, care este aceea de înmuiere sau topire a polimerului de bază.

În lumina celor de mai, procedeele de termofixare se pot grupa în:

- tratamente bazate numai pe energia termică (aer cald)
- tratamente termice în prezența unui agent de umflare (apă fierbinte, abur)
- tratamente bazate numai pe acțiunea unui agent de umflare, la temperaturi obișnuite, care deși principial posibile, nu au găsit aplicabilitate practică.

8.2.2 - Fixarea fibrelor poliamidice

După etirarea la rece (în procesul de sinteză), în fibrele poliamidice rămân tensiuni interne, care determină o instabilitate a structurii supramoleculare (fizice) și într-o anumită măsură și a celei moleculare (chimice). Din cauza acestei in-

stabilități. produsele - țesături sau tricoturi - nu au stabilitate dimensională, se gifonează ușor.

Dacă însă fibrele poliamidice etirate la rece sînt supuse încălzirii, sau acțiunii unui agent de umflare, ele suferă schimbări ireversibile. Aceste tratamente tind să slăbească legăturile intermoleculare, punțile de hidrogen și permit creșterea rotației segmentelor de catenă.

În regiunile complet amorfe și cele intermediare, parțial ordonate, se produce mișcarea catenelor, care determină rearanjarea într-o stare mai puțin ordonată și întreg sistemul tinde spre o stare de energie liberă mai mică, deci mai stabilă.

La răcire, sau la îndepărtarea agentului de umflare, se pot forma noi legături intermoleculare. Fiind eliminate tensiunile latente din fibre, se favorizează trecerea într-o stare stabilă.

Dacă procesul descris s-a produs sub acțiunea unui tratament termic, modificările intervenite sînt stabile la orice temperatură inferioară celei de tratare.

În concluzie, se poate afirma că, posibilitatea de rearanjare moleculară, de trecere deci a materialului textil, dintr-o stare cu tensiuni interne, la starea relaxată, mai stabilă, este legată de natura termoplastică a fibrei și depinde de mai mulți factori, dintre care, cei mai importanți sînt: temperatura mediului în care se efectuează operația, durata tratamentului, tensionarea aplicată materialului în cursul operației.

- Temperatura de fixare, influențează favorabil efectele de fixare, care cresc, cu cît ea este mai ridicată față de temperatura de vitrifiere.

În funcție de structura fizico-chimică a fibrei și de forțele de coeziune dintre lanțurile principale, se poate produce, dacă sînt depășite anumite limite de temperatură, o scădere a rezistenței, iar în cazul unei temperaturi și mai ridicate, poate avea loc dezordonarea structurii, care modifică starea fibrei, pînă la topire. (fig. 8.1)

În practică, pentru procesele de fixare, se aleg temperaturi, la care rezistența materialului să fie încă de 1,3 - 2 g/den. Se presupune că la aceste temperaturi, orientarea domeniilor cristaline poate să nu fie afectată, dar că orientarea regiunilor amorfe sub acțiunea energiei calorice, poate să influențeze starea de orientare globală.

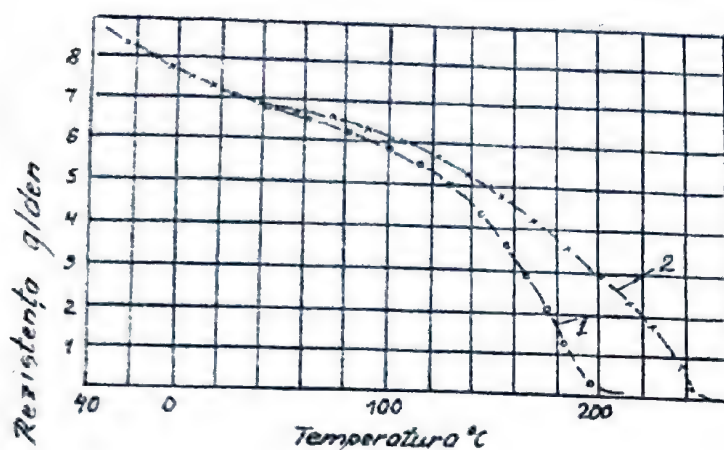


Fig. 8.1 - Variația rezistenței la rupere a fibrelor poliamidice, funcție de temperatură.

- 1 - Nylon 6
2 - Nylon 66.

Limita superioară, care nu trebuie depășită, este dată de temperatura la care rezistența este nulă și care se situează, în general cu 10-25°C, sub punctul de topire al fibrei.

În figura 8.2 sînt reprezentate grafic temperaturile importante ale tratamentelor termice aplicate fibrelor poliamidice:

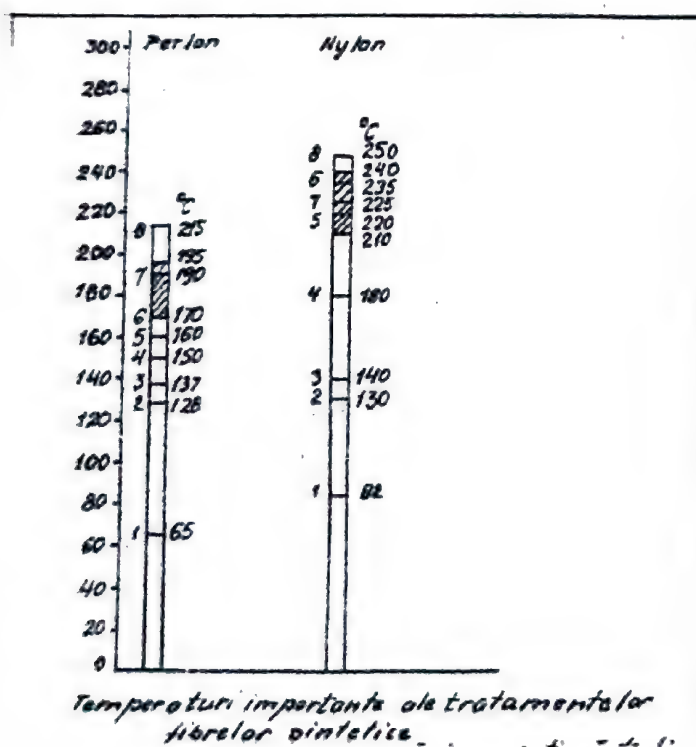


Fig. 8.2.

- 1 - temperatură de înghețare;
- 2 - temperatură optimă de fixare cu abur;
- 3 - temperatura critică de fixare cu abur;
- 4 - temperatura maximă de călcare;
- 5 - punct de începere a plastifierii;
- 6 - temperatură de înmuiere;
- 7 - temperatură optimă de fixare cu aer;
- 8 - punct de topire.

- Mediul de fixare - este constituit din agentul care transportă energia termică materialului respectiv.

Acesta poate fi:

- mediu umed: apa caldă, abur saturat, agenți chimici de umflare;
- mediu uscat: aer cald, amestec de abur supraîncălzit cu aer, radiații infraroșii.

Dintre metodele menționate se folosesc mai cu seamă, cele cu aer cald și cu abur saturat.

Fixarea cu apă caldă este foarte rar folosită, deoarece nu conferă stabilitate dimensională suficientă, chiar la prelungirea duratei. Ea este uneori combinată cu folosirea unui agent de umflare, de exemplu, fenol.

S-a studiat folosirea numai a unor agenți de umflare ca fenolul, glicolul, alcoolul benzilic, în prezența unor electroliți ca NaCl , ZnCl_2 , MgSO_4 , dar nici unul nu a putut fi folosit în practica industrială, din cauza degradării materialului textil.

Fixarea cu abur saturat, executată în autoclave speciale oferă bune efecte de stabilitate dimensională, capacitate tinctorială, tuseu plăcut, luciu mat și rezistență bună la gîfonare. Prezintă în schimb, dezavantajul discontinuității procesului.

Fixarea cu aer cald, cea mai frecvent folosită, prezintă avantajele unui proces continuu, deoarece atât pentru țesături, cât și pentru tricoturi, se execută la ramele de uscat. Acestea oferă în același timp și posibilitatea obținerii unor lățimi diferite și stabile, tuseul materialului este însă mai aspru, luciul mai puțin plăcut.

Procedeul implică unele riscuri, de degradare a suportului textil, cum și îngălbenirea acestuia, prin oxidare.

În figura 8.3. este exprimată îngălbenirea materialului, în urma încălzirii cu aer cald la diferite temperaturi.

În aceleași condiții de tratare în aer cald, variațiile sarcinii de rupere cu temperatura, sînt ilustrate în fig. 8.4.

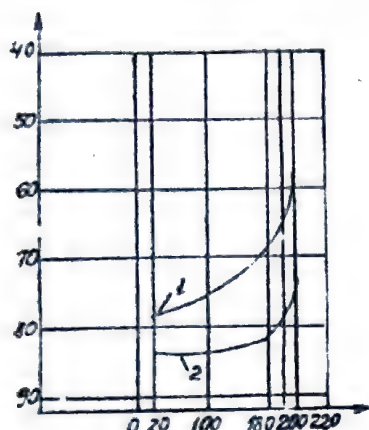


Fig. 8.5 - Gradul de îngălbenire al materialului poliamidic în funcție de temperatura de fixare
1 - Nylon 6
2 - Nylon 66.

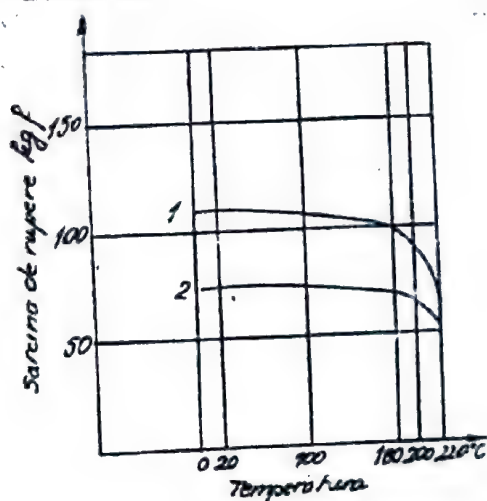


Fig. 8.4 - Variația sarcinii de rupere, în funcție de temperatura de fixare.
1 - Nylon
2 - Nylon 66.

Durata tratamentului. Relaxarea tensiunilor interne ale unui material textil, în procesul de termofixare, nu este un proces instantaneu, datorită dimensiunilor lanțurilor macromoleculare, a modului de înălțuire, a accesibilității fluidului termic, care variază de la material la material.

În stabilirea duratei tratamentului termic trebuie să se țină seama, pe de o parte, de timpul necesar repartizării uniforme, pe suprafața țesăturii a aerului cald și pe de altă parte, de timpul necesar pătrunderii uniforme a căldurii, în toată secțiunea materialului.

Corelarea duratei de fixare cu temperatura și mediul de fixare, este ilustrată în tabelul 8.1.

Tabelul 8.1

Procedeu	Poliamidă 6	Poliamidă 66
- Fixarea cu aer cald	$190 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 10 - 30 s.	$215 \pm 8^{\circ}\text{C}$ 10 - 30 s.
- Fixarea cu abur saturat	120 - 130 $^{\circ}\text{C}$; presiune 1 - 2 atmosfere; 10 - 25 min.	
- Fixarea cu apă caldă	120 $^{\circ}\text{C}$; 15 min. 130 $^{\circ}\text{C}$; 15 min.	

Măsura în care obiectivul urmărit a fost atins este reflectat în contracția reziduală a materialului fixat, care este cu atât mai mică, cu cât temperatura operației respective este mai mare.

Aceasta este ilustrat în figurile 8.5 - pentru fixarea cu aer cald, timp de 18 s., a unui tricot din fibre poliamidice 6.6., și în figura 8.6. pentru un material din fibre poliamidice 6, fixat cu abur saturat, la diferite presiuni și durate, conform indicațiilor din figură.

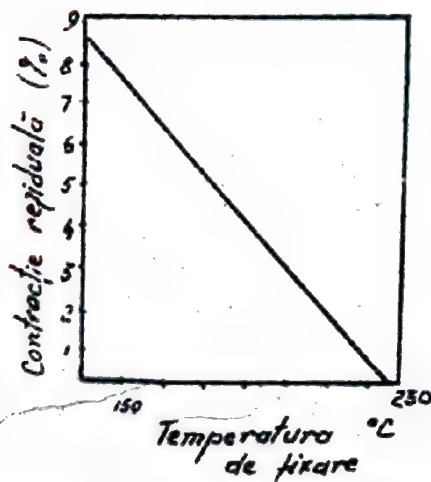


Fig. 8.5 - Contracția reziduală, în funcție de temperatura de fixare

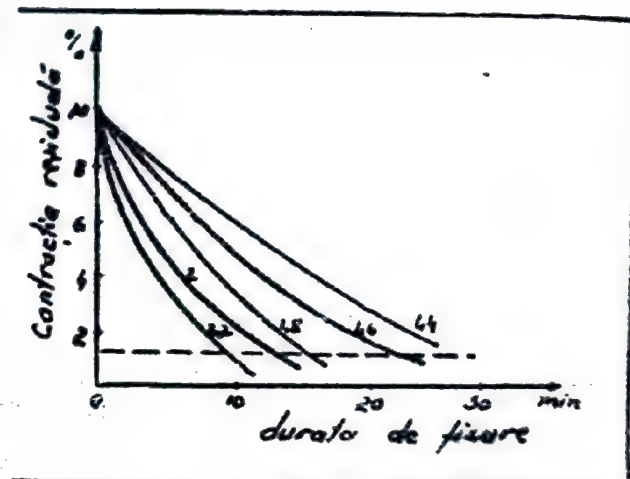


Fig. 8.6 - Contracția reziduală în funcție de durata de fixare, la presiuni diferite.

Tensiunea aplicată materialului în procesul de fixare favorizează obținerea unor efecte pozitive. Dat fiind că tensiunile interne nu sînt complet eliminate și materialul manifestă după spălare sau tratamente în băi fierbinți, o contracție reziduală, dependentă de temperatura și durata tratamentului de fixare, dar și de tensionarea aplicată, se recomandă ca tratamentul termic să nu se efectueze asupra materialului aflat în stare liberă. Este indicată o tensionare sub o sarcină care să permită o contracție de cca. 40-60% din valoarea contracției prezentată în stare liberă.

În timpul tratamentului termic au loc nu numai modificări fizice, ci și reacții chimice de modificare a gradului de polimerizare și de modificare a grupelor aminice. Mărimile acestor modificări sînt funcție de durata și temperatura de fixare, conform fig. 8.7 și 8.8.

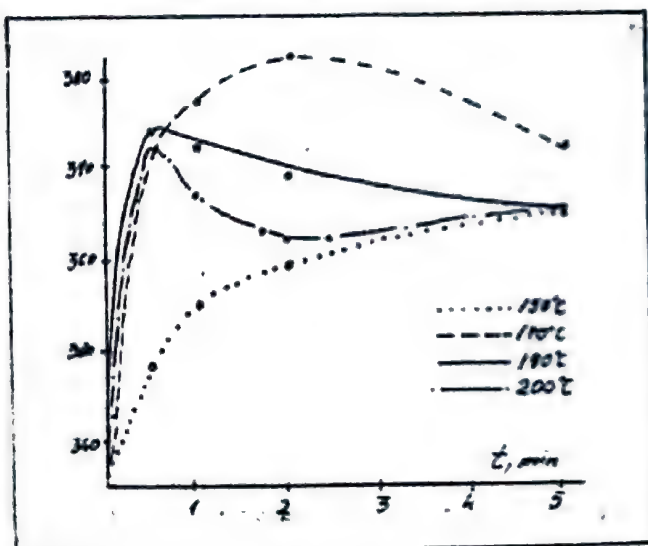


Fig. 8.7 - Variația gradului de polimerizare al materialelor poliamidice, în funcție de timp și temperatură.

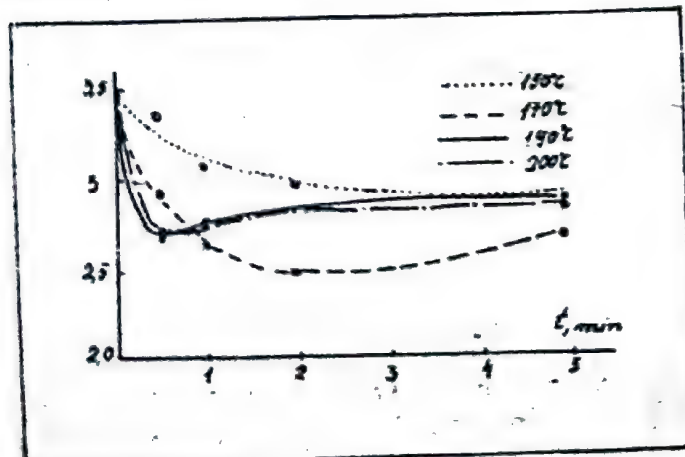


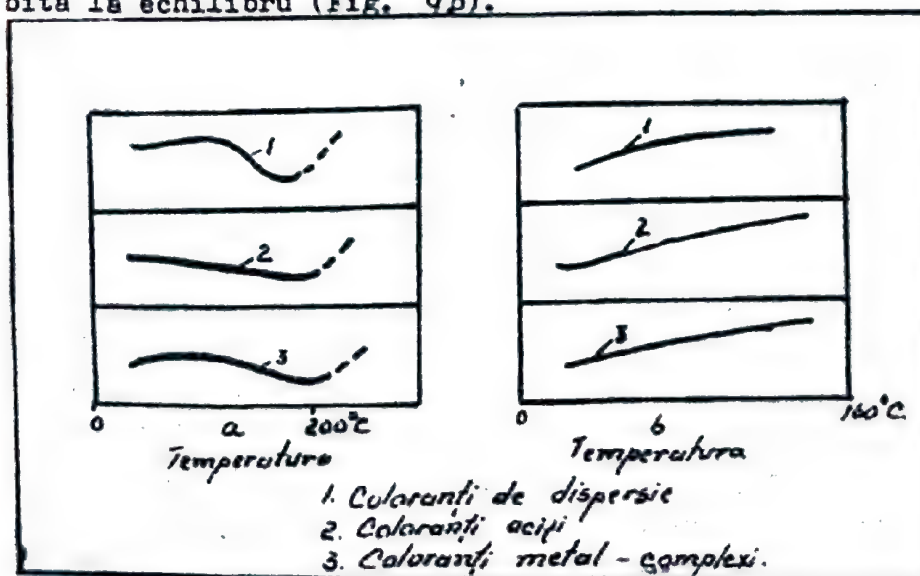
Fig. 8.8 - Variația bazicității totale, în funcție de timp și temperatură

8.2.2.1 - Influența fixării asupra capacității tinctoriale a materialului

- Influența fixării cu aer cald: Tratatamentul cu aer cald, denumit în practică - termofixare - modifică atât structura fizică a firului cât și conținutul de grupe terminale, care prin oxidare pierd însușirea de centre de vopsire. În general capacitatea tinctorială a fibrelor poliamidice scade, atât pentru coloranții acizi cât și pentru cei de dispersie. Se observă o descreștere atât a cantității de colorant absorbită la echilibru, ca urmare a micșorării numărului de grupe amonice, cât și a vitezei de vopsire, ca urmare a modificărilor fizice. Bineînțeles, că efectul termofixării, reflectat în calitatea vopsirii depinde și de colorantul aplicat.

Diagramele din figura 9, a indică variația vitezei de vopsire pentru cele trei sortimente principale de coloranți folosiți la vopsirea fibrelor poliamidice, în funcție de temperatura de fixare.

- Influența fixării cu abur saturat. Fixarea cu abur saturat mărește viteza de vopsire a materialului cu coloranți acizi, efectul fiind proporțional cu presiunea aburului, dar viteza poate crește mai repede de cât proporțional, la temperaturi mai mari. Pentru coloranții de dispersie, creșterea vitezei este mai mare la temperaturi mai mici. Fixarea cu abur saturat nu influențează sensibil cantitatea de colorant absorbită la echilibru (Fig. 9b).



Cresterea vitezei de vopsire după fixarea cu abur saturat se explică prin pătrunderea în fibră a unei cantități mai mari de apă.

Efectul combinat al temperaturii și pătrunderii apei, produce dezordonarea macromoleculilor în zonele de mică ordonare (amorfie și intermediare) și o proporție mare de catene capătă configurația ondulată, ceea ce duce la o creștere de volum a golurilor din fibră. În același timp se produce o creștere a materialului cristalin și o descreștere marcată în orientarea zonelor cristaline.

8.2.2.2 - Locul fixării materialelor poliamidice, în fluxul tehnologic

La elaborarea unui flux tehnologic pentru produse din fire poliamidice, locul fixării poate varia de la caz la caz. Variantele posibile pot fi:

- prefixarea, care poate fi efectuată înainte, sau după spălare;

- postfixarea, deci fixarea finală, după vopsire.

La aceste variante se mai poate adăuga fixarea concomitentă cu vopsirea.

Fiecare variantă prezintă avantaje și dezavantaje specifice.

Astfel, fixarea înainte de spălare, oferă mai multă siguranță, pentru evitarea apariției ulterioare a pliurilor. Stabilitatea cerută se obține mai ușor. Dezavantajele constau în pericolul fixării unor impurități accidentale, ca petele de ulei, creta de marcă, etc. Pe de altă parte, poate rezulta în timpul termofixării o degajare gazoasă, ca urmare a descompunerii agenților de avivare și de înclăiere.

Fixarea după spălare și deci înainte de vopsire are avantajul obținerii mai precise a dimensiunilor. Pe de altă parte este posibilă o selecționare mai largă a coloranților, în special a celor de dispersie, ne mai fiind necesară o termostabilitate corespunzătoare temperaturii de fixare. Dacă vopsirile cu coloranți acizi se retrătesc cu substanțe tanante, prefixarea evită complicațiile legate de descompunerea acestora.

Ambele variante de prefixare mai prezintă și inconvenientul micșorării capacității tinctoriale, în cazul cel mai frecvent folosit, al fixării cu aer cald.

Fixarea după vopsire - postfixarea- are în primul rând avantajul unui flux tehnologic mai scurt și mai economic, prin eliminarea uscării intermediare. Vopsirile sînt mai pătrunse și capacitatea tinctorială nu este influențată defavorabil de termofixarea ulterioară cu aer cald. Sînt evitate inegalitățile de vopsire, generate de neuniformitățile de fixare.

Principalul risc al postfixării este formarea de cute. În acest sens, postfixarea este mai puțin indicată pentru materialele ce urmează a fi vopsite la cada cu vîrtelniță. Pentru țesăturile vopsite la jiger, este bine ca postfixarea să fie inclusă în fluxul tehnologic, considerîndu-se avantajele economice, pericolul formării de cute fiind mai mic, la o conducere corectă a operației de vopsire.

Post fixarea implică însă o selecție a coloranților, sub aspectul stabilității termice.

8.2.3. - Fixarea materialelor din fibre poliesterice

Structura supramoleculară a fibrelor poliesterice, poate fi sensibil influențată de tratamentele termice.

Fixarea cu aer cald - termofixarea - fibrelor poliesterice are ca obiectiv conferirea stabilității dimensionale, micșorarea tendinței de șifonare și îmbunătățirea însușirilor elastice necesare confortului obiectelor confecționate.

Se previne în același timp formarea cutelor permanente și tendința de pilling este micșorată.

Pentru fire se practică și aburirea, pentru fixarea texturării

Pentru țesături și tricoturi, fixarea se realizează cu aer cald, pe rame speciale, pe hotflue sau cilindri încălziți. La ultimele două utilaje nu este controlată contracția în lățime.

Este foarte important ca tratamentul de fixare să fie aplicat uniform, variațiile de temperatură avînd drept consecință fie neuniformități de suprafață, fie apariția de striuri (dacă tratamentul a fost aplicat firelor).

Prefixarea și postfixarea prezintă, în mare, aceleași avantaje și dezavantaje ca și poliamidele. La poliester, dacă vopsirea se realizează în prezență de accelerator, postfixarea îndepărtează prin volatilizare, resturile de acceleratori.

Structura supramoleculară a fibrelor poliesterice se modifică atât în cazul tratamentelor termice preliminare vopsirii, cât și în cursul desfășurării acestei operații.

În unele procese, ca de pildă, texturarea, pe lângă influența temperaturii, intervine și cea a tensiunii.

Temperatura modifică în primul rând raportul cristalin-amorf. Din figura 10 rezultă că gradul de cristalinitate a fibrelor poliesterice crește până la temperatura de 200°C , după care, formarea de nuclee cristaline nu mai este posibilă de cât în măsură foarte mică, astfel că la temperaturi mai mari de 200°C cristalinitatea scade.

Dacă se urmărește sorbția de colorant în zonele amorf ale fibrei (figura 10 b), se observă o creștere treptată a cantității de colorant trecut în fibră, pe măsură ce crește temperatura de termofixare prealabilă.

Ca rezultat a scăderii cristalinității la temperaturi mai mari de 200°C și a creșterii cantității de colorant sorbite în zonele amorf, sorbția de colorant în întreaga masă a fibrei este reprezentată de figura 10 c.

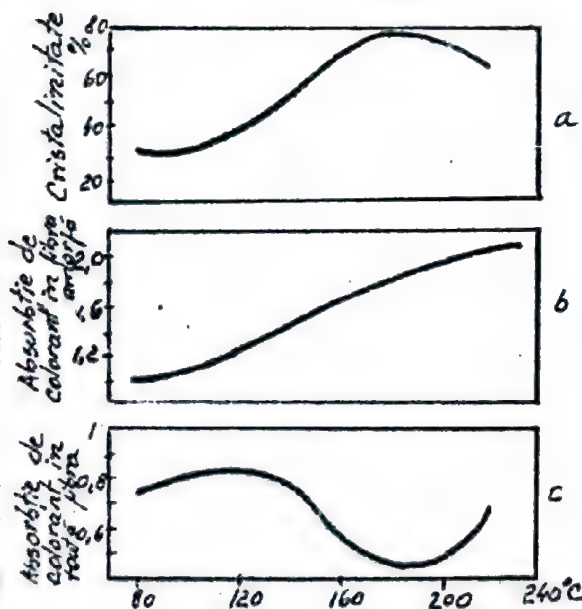


Fig. 10 - Variația proprietăților fibrelor poliesterice, în funcție de temperatura de fixare.

8.2.4. - Fixarea materialelor din fibre poliacrilo nitrilice

Fibrele poliacrilo- nitrilice care au la bază numai monomerul acrilo-nitrilic prezintă o structură mult prea compactă, foarte puțin permeabilă pentru agenții chimici. De aceea, fibrele fabricate astăzi sînt în majoritatea lor, copolimeri. Datorită copolimerizării, compactitatea fibrelor se micșorează și permeabilitatea este mult îmbunătățită.

Diminuarea compactității fibrelor se concretizează în primul rînd, în valoarea mai mică a temperaturii de tranziție de ordinul II. Pentru cele mai multe fibre aceasta se găsește în jurul temperaturii de 80°C. Sub această temperatură, practic nu are loc vopsirea.

În procesul de finisare a materialelor textile din fibre poliacrilo-nitrilice, nu se practică o termofixare analogă celorlalte fibre sintetice.

Fibrele voluminoase, filate din fibre fixate și nefixate și vopsite în sculuri, trebuie supuse unui tratament care să permită contracția fibrelor nefixate și în consecință, să permită realizarea voluminozității firului.

La aceste fibre, revenirea elastică este mai bună, în cazul unei fixări cu abur saturat, la 120 -130°C, timp de 10 -15 min.

8.3 - Albirea materialelor din fibre sintetice

8.3.1 - Albirea materialelor poliamidice

- Albirea cu apă oxigenată nu este indicată pentru fibrele poliamidice; cu toate că efectul de alb obținut este corespunzător. Apa oxigenată, ca și mediul alcalin, uzual folosit la aplicarea ei, au o influență negativă asupra fibrelor poliamidice. Se înregistrează o scădere a rezistenței la rupere a materialului, a cărei amploare diferă, după tipul poliamidei. Este interesant faptul că scăderea însemnată a rezistenței, nu este însoțită și de o degradare a macromoleculei poliamidice, reflectată în măsurători viscozimetrice.

O îmbunătățire a calităților fibrei poliamidice la albirea cu apă oxigenată, poate fi obținută prin înlocuirea stabilizatorului uzual - silicatul de sodiu - prin stabilizatori organici.

Unele patente americane recomandă stabilizatori organici în

prezență de săruri de săruri de magneziu. Este probabil că precipitatul amorf de hidroxid de magneziu, acționează ca un absorbant puternic. Rezultate bune au fost obținute cu alcool polivinilic, cu adaos de clorură de magneziu și o substanță tensioactivă.

- Albirea cu peracizi. Rezultate mai bune de cât apa oxigenată se obțin cu acidul peracetic. Scăderea de rezistență a materialului nu depășește 10% ceea ce poate fi considerat neesențial pentru fibrele poliamidice.

Se consideră că degradarea fibrei poate fi determinată de radicalii liberi rezultați din acidul peracetic, sau apa oxigenată. Această acțiune poate fi evitată prin introducerea în baia de albire a unor cantități mici de acid oxalic, sau un complexon, ca acidul dietilentriamin-pentacetic, mai cu seamă dacă fibra conține cupru.

Progrese importante au fost realizate la albirea poliamidelor prin folosirea albirii acide cu apă oxigenată, în prezență de Lufibrol W. Se obțin efecte bune de alb, cu menajarea maximă a fibrei. Efectiv, la adăugarea de Lufibrol W în soluții de apă oxigenate rezultă un amestec de peroxizi organici, în care predomină acidul performic. Deoarece rezultă și acid formic, albirea se desfășoară în mediu slab acid.

- Albirea cu cloriți Pentru albirea poliamidelor cu cloriți, pot fi folosite soluții care conțin: clorit de sodiu; auxiliar de stabilizare; acid formic sau acetic, până la pH 3,5. Albirea durează 30 minute, fiind suficientă temperatura de 80°C. Tratamentul final de declorare reductivă cu bisulfid de sodiu, poate fi combinat și cu nuanțarea optică.

Trebuie reținut însă că sub acțiunea cloritului, ca și în procesul de termofixare, numărul de grupe aminice terminale este sensibil redus și în consecință este micșorată și activitatea agenților fluorescenți anionici. În acest sens, se recomandă ca temperatura la albirea cu cloriți să nu depășească 80°C.

- Albirea reductivă poate fi realizată concomitent cu aplicarea de agenți fluorescenți, prin folosirea de hidrosulfizi stabilizați cu fosfați. Hidrosulfitul reacționează atât ca agent de albire reductiv, cât și ca generator de acizi la încălzire.

8.3.2. - Albirea materialelor din fibre poliesterice

În cazul cînd este necesară o albire oxidativă se folosește cloritul de sodiu. Baia de albire conține: clorit de sodiu (1-2%) acid formic ; azotat de sodiu; sare Neolan P sau Ultravon W; agent fluorescent, eventual și un colorant de dispersie pentru nuanțare substractivă.

Sarea Neolan sau Ultravon W sînt agenți de dispersare pentru agentul fluorescent. Tratatamentul începe la 60°C și se încălzește în timp de 30 min la 97°C, temperatură la care se mai menține 30 minute.

Încercări de albire reductivă cu aburire la 130°C, au dat rezultate corespunzătoare, folosindu-se următoarea rețetă: Blankit IN; Levapon . Materialul albit în aceste condiții indică un grad de alb de 90%.

8.3.3. - Albirea fibrelor poliacrilonitrilice

Albirea cu clorit de sodiu a materialelor din fibre poliacrilonitrilice poate fi realizată cu aceeași rețetă ca la fibrele poliesterice, înlocuindu-se agentul fluorescent, cu unul cationic. Se subliniază că pH-ul optim pentru efectul de albire cît și pentru cel de nuanțare a albului este 2, la care se obține și cea mai bună stabilitate a albului.

Rezultate foarte interesante au fost obținute la albirea cu bioxid de clor cu următoarea rețetă: 1,5 g/l bioxid de clor; 1,5 g/l azotat de sodiu; 3,5 g/l tripolifosfat de sodiu, la temperatura de 80°C, cu o durată totală de o oră. Au fost obținute grade de alb mai mari de cît la albirea cu clorit, procesul avînd și avantajul temperaturii reduse, de 80°. Se întrevăd posibilități de albire și la temperaturi mai mici, sub cea de tranziție de ordinul II, în acest fel evitîndu-se influența negativă asupra elasticității și tuseului materialului

Capitolul 9 - NUANTAREA OPTICA A ALBULUI PE MATERIALELE TEXTILE

9.1 - Mecanismul de nuanțare optică a albului

Indepărtarea pigmentilor naturali ai materialelor textile poate conduce la realizarea unui grad de alb ideal, în sensul unei remisiuni totale a radiațiilor spectrului. Acest obiectiv este limitat practic de sensibilitatea suportului textil la acțiunea agenților chimici folosiți la albire.

În principiu, albul perfect ar trebui caracterizat numai prin intensitate, adică procentul de lumină albă. Din acest punct de vedere, albul ar trebui să fie o culoare acromatică, un cenușiu deci, care nu este caracterizat de nuanță, respectiv, de un spectru de absorbție selectivă. Albul perfect trebuie să fie neutru în raport cu culoarea.

Suporturi care reflectă întreaga lumină a zilei, pe care o primesc și care prezintă deci, un alb pur, sînt rare. În general, o cantitate mai mare sau mai mică de impurități pe material, face ca suportul să absoarbă o parte din lumina radiată și să prezinte o slabă colorație.

Toate fibrele textile naturale sau sintetice au o nuanță gălbuie, care se accentuează prin îmbătrînire, din cauză că în domeniul lungimilor de undă mari, capacitatea de remisie are valori ridicate, în timp ce în domeniul lungimilor de undă mici, are valori scăzute.

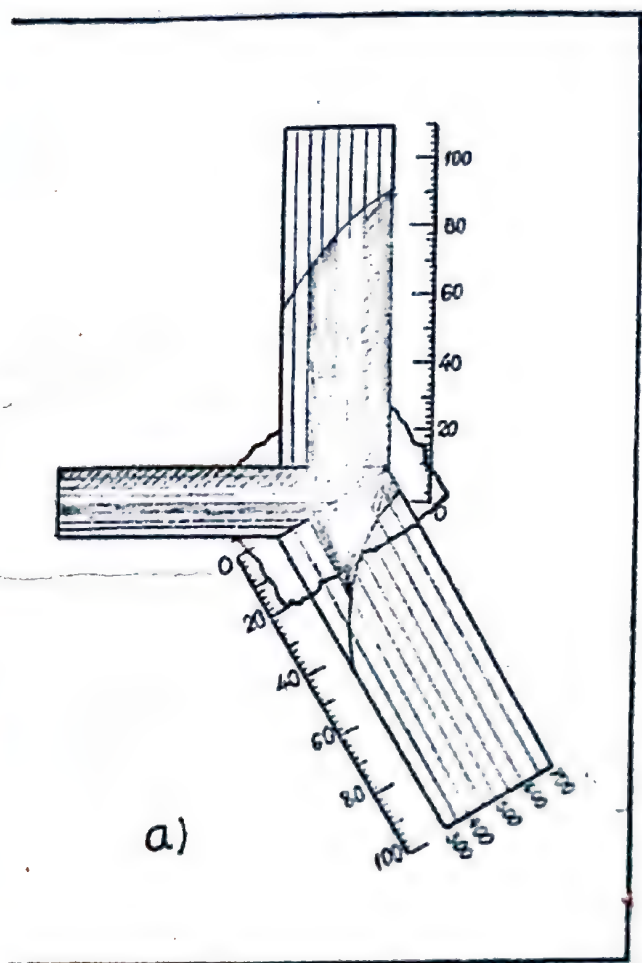
Deci albul real este caracterizat prin parametrii: intensitate (gărăd de alb) și nuanță.

9.1.1 - Nuanțarea albului prin folosirea ultra - marinului

Primele încercări de îmbunătățire sau de corectare a albului s-au realizat plecînd de la ideea înlocuirii galbenului lui printr-un cenușiu, după legea amestecurilor substructive a pigmentilor, folosind dispersii fine de colorant violet (ultra-marine). Această cale se bazează pe principiul modificării maximumului de absorbție a radiației luminoase (modificarea spectrului radiației absorbite de suportul textil).

Tesătura nenuanțată, apare în mod curent galbenă, deoarece, impuritățile pe care le conține, au maximum de absorbție la lungimi de undă mici, corespunzătoare radiațiilor violet -

albastru. Radiațiile cu lungimi de undă mari sînt absorbite în cantitate minimă. Astfel, în figura 9.1 - a se observă că se



absoarbe peste 35% din radiația violet, peste 25% din radiația albastră și între 5-10% din radiația roșu-orange, ale spectrului luminos incident (solar).

Deci, radiațiile spectrului incident nu vor fi reflectate în mod egal (se va reflecta 90-95% radiații galbene).

Fig. 9.1

Ultramarinele vor modifica spectrul de absorbție a radiațiilor incidente: se va absorbi o cantitate mai mare din radiațiile galben - roșu (aproximativ 40%), restul fiind reflectate (figura 9.1. -b)

Radiațiile reflectate vor avea aproximativ aceeași pondere în spectru și deci, prin compunerea lor se obține radiația albă.

Practic, la utilizarea ultramarinelor intervin două aspecte, care fac ca albul să nu fie perfect:

- cantitatea de ultramarin din țesături variază în timp și materialul va prezenta nuanța galbenă ;
- agentul de nuanțare - ultramarinul - fiind colorat, absoarbe și el o parte din radiația incidentă, astfel încât, intensitatea albului obținut este mai mică de cît a țesăturii inițiale.

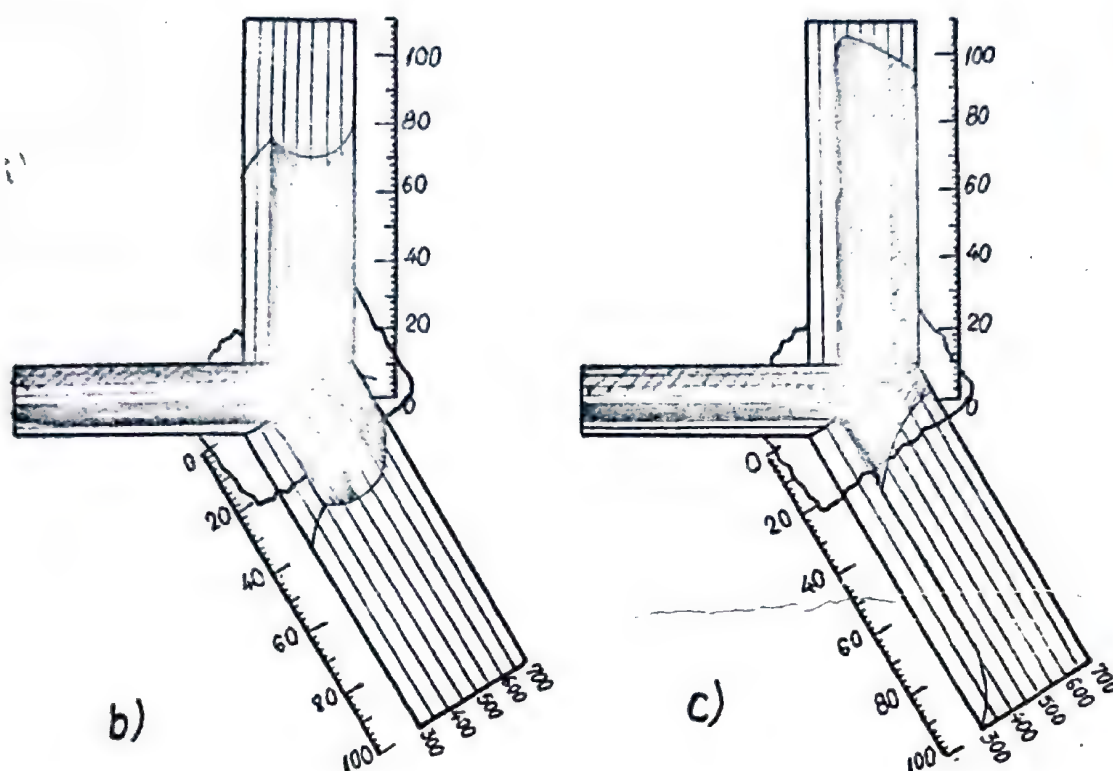


Fig. 9.1

9.1.2 - Folosirea agenților fluorescenți

Figura 9.1 - c) ilustrează modul de acțiune a unui agent de nuanțare fluorescent.

Acesta absoarbe radiațiile invizibile din zona ultravioletă a spectrului ($300-380 \text{ m}\mu$), împreună cu lumina zilei și reflectă energia acestor radiații, sub formă de lumină vizibilă, cu o lungime de undă superioară. Cu alte cuvinte, agentul optic provoacă o schimbare a frecvenței într-un domeniu bine definit al spectrului de unde electromagnetice. Se obține astfel pe suport o sursă luminoasă suplimentară, sub formă de lumină fluorescentă care, după proprietățile compusului respectiv, emite o lumină roșie-violetă, albastru-violet, sau albastră. Această lumină suplimentară permite, după legea amestecurilor aditive, nu numai compensarea culorii nedorite a suportului, dar și realizarea unui „alb mai alb de cât albul”; de fapt în anumite zone ale spec-

trului, suma radiațiilor reflectate și fluorescente, poate depăși 100%.

9.2 - Factorii care influențează fluorescența

- Influența sursei luminoase. Efectul de fluorescență depinde de sursa luminoasă, respectiv, de conținutul ei în radiații ultraviolete.

Se constată că efectul de fluorescență este maxim la lumină solară, atât pe cer senin (figura 9.2 - a), cât și pe cel acoperit (fig. 9.2-b), care cuprind radiații repartizate în spectrul invizibil ultraviolet, dar este foarte mic la lumina artificială a unui bec obișnuit, nelipsită de radiații ultraviolete (fig.9.3)

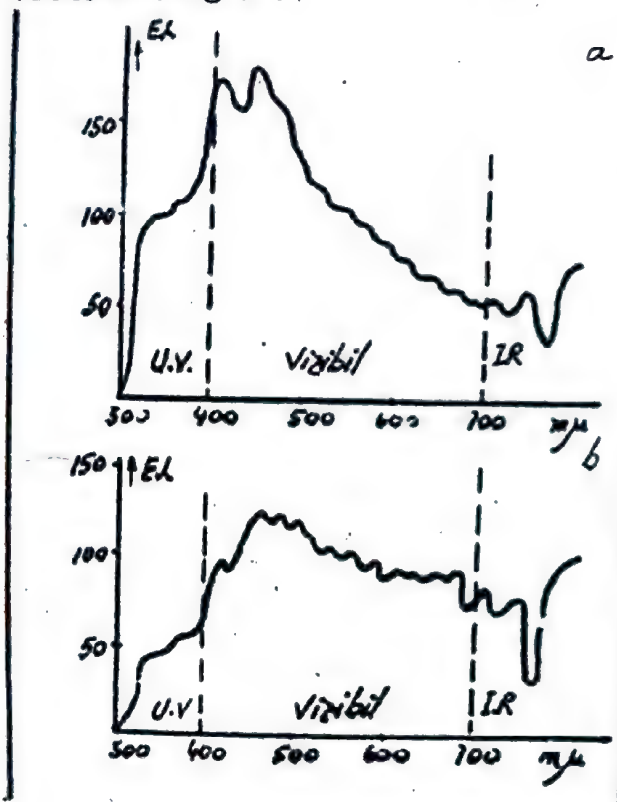


Fig. 9.2 - Repartizarea radiațiilor luminoase ale zilei:

- a) - pe cer senin (13.000°K)
- b) - pe cer parțial acoperit (6.450°K).

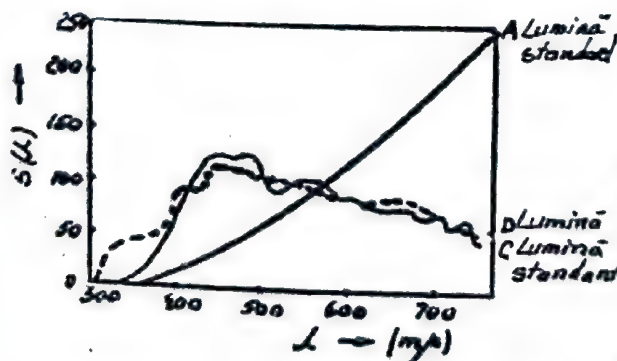


Fig. 9.3 - Curba de emisie a unei lumini artificiale (lumina standard A), comparativ cu surse luminoase speciale, care reproduc lumina zilei.

- Colorația proprie a agentului fluorescent. Agenții de nuanțare fluorescenți, nu trebuie să prezinte colorație proprie, deci să nu prezinte absorbții importante în domeniul vizibil al spectrului. Dacă curba absorbției la un produs fluorescent se prelungește și în partea vizibilă a spectrului, sau dacă o parte mai mare sau mai mică din lumina violetă vizibilă este absorbită și mai puțin reflectată, se constată că efectul de alb pe material virează spre verde, sau chiar spre o colorație galbenă.

Pentru explicarea acestui aspect, în cazul unui agent fluorescent cu colorație galbenă, este ilustrativă figura 9.4.

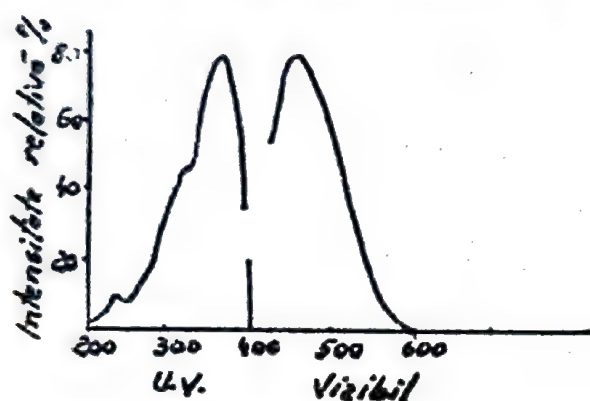


Fig. 9.4 - Spectrul de absorbție al unui agent fluorescent de colorație galbenă.

Se poate constata că absorbția maximă se situează în apropierea zonei de 402 $m\mu$, deci la limita luminii vizibile și că tot domeniul violet și o parte din domeniul albastru al radiațiilor vizibile sînt absorbite și nu apar în lumina reflectată. Maximul fluorescenței acestui compus se situează la aproximativ 510 $m\mu$, deci între domeniul verde și albastru, în timp ce în domeniul galben (linia 598 $m\mu$), acest compus nu emite lumină fluorescentă.

- Proprietățile suportului pot influența mai mult sau mai puțin puternic spectrul de absorbție și de emisie a unui agent de nuanțare a albului.

Fibrele textile, albite după procedeele chimice uzuale, prezintă remisii diferite. Cea mai mare remisie a luminii o are bumabacul, apoi viscoza și lîna.

Fibrele sintetice prezintă o remisie mare în zona vizibilă a spectrului, cum și o absorbție puternică, în zona ultraviole-
tului apropiat.

Valorile remisiunii variază larg cu natura fibrei. Cea mai mare remisie o au, la fibrele sintetice, fibrele poliamidice. Fibrele poliesterice au o remisie mai mică și o absorbție puternică în ultravioletul îndepărtat.

Asupra remisiunii fibrelor sintetice influențează și agentul de matizare, prin tipul și concentrația respectivă.

Figura 9.5 - redă curbele de remisie la câteva tipuri de fibre.

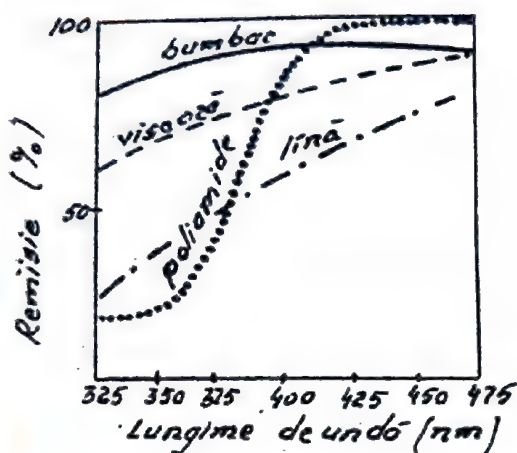


Fig. 9.5 - Curbe de remisie, pentru diferite tipuri de fibre.

Diferențele menționate în însușirile optice ale fibrelor textile influențează inevitabil efectul agentului fluorescent. Acesta depinde în mare măsură de tratamentele preliminare suferite de materialul textil. Pentru bumbac, efectul optim de fluorescență se obține, numai pe materiale albite în prealabil, corect.

- Influența concentrației agentului fluorescent. Efectul de nuanțare depinde în mare măsură de concentrația acestuia. Fluorescența crește cu creșterea cantității de agent folosit, remisia este deplasată din ce în ce mai mult spre verde, în spectrul vizibil. La cantități mici de substanță fluorescentă, radiația emisă devine violet-albastru, apoi albastru pur, pentru că în final să treacă în albastru-verzui. Albul rezultat din însumarea fluorescenței, cu radiația galbenă, proprie țesăturii este în consecință, la cantități mici de substanță, roșcat și apoi, cu creșterea concentrației devine alb neutru, verzui, rezultând de cele mai multe ori un gri verzui. Această fluorescență nuanțată determină efectul de „încenugire” sau de

„inverzire”

Din cele de mai sus rezultă că pentru fiecare agent fluorescent pentru nuanțarea albului există o concentrație optimă pe fibră, cu care se obține un efect de alb maxim. (De precizat că fluorescența depinde și de starea substanței fluorescente. Unele substanțe nu prezintă fluorescență de cît în soluție, în timp ce altele au acest efect, numai aplicate pe materialul textil.

La concentrații mai mari de cît cea optimă, gradul de alb nu mai crește, ci dimpotrivă, se înregistrează scăderi ale acestuia.

Deci, efectul de alb este mai mic sau mai mare, în funcție de concentrația agentului de nuanțare. Rezultă de aici, dificultăți în problematica determinărilor comparative pentru diferiți agenți fluorescenți.

În general, variația intensității fluorescenței, în funcție de concentrația agentului, se datorește unei dezactivări prin creșterea frecvenței ciocnirilor dintre moleculele excitate și cele neexcitate, sau datorită unor reacții de dimerizare sau polimerizare.

9.2.1 - Corelarea matematică a factorilor determinanți

Plecînd de la considerarea suportului textil ca un solid semi-infinit, s-a putut stabili corelația dintre intensitatea fluorescenței agentului de nuanțare, concentrația sa pe materialul textil și spectrul său de absorbție pe acest substrat.

În acest sens, simpla extindere a relațiilor Kubelka-Munk, ale sistemului optic a difuziei uniforme a solidului, asigură relațiile cantitative pentru sistemul fluorescent.

Solidul Kubelka-Munk absoarbe lumina în mod uniform (coeficientul de absorbție - K -) și o difuzează uniform (coeficient de difuzie - S -). S nu trebuie să aibă o dependență importantă de lungimea de undă a luminii și poate fi astfel acceptat că el este identic pentru absorbția radiațiilor ultraviolete și pentru emiteria luminii fluorescente. Se poate considera că coeficientul de absorbție a agentului de nuanțare optică este zero în regiunea de emisie fluorescentă.

Relațiile de bază între coeficientul de absorbție K ,

coeficientul de difuzie S , lumina reflectată R și parametrii secundari a și b , pentru un solid semi-infinit, iluminat monocromatic sînt:

$$\left. \begin{aligned} a &= 1 + \frac{K}{S} = \frac{(1 + R^2)}{2R} \\ b &= a^2 - 1 \\ R &= a - b \end{aligned} \right\} \quad (9.1)$$

Este necesar să se considere separat excitația ultravioletă și fluxul de lumină fluorescentă, în difuzia solidului.

Coelefiicientul de absorbție este aditiv și K' - coeeficientul de absorbție al lungimii de undă excitante, comprimă absorbția agentului, (K'_1) și pe cel intrinsec al materialului textil (K'_2).

$$\left. \begin{aligned} K' &= K'_1 + K'_2 \\ K'_1 &= \varepsilon'_1 c \end{aligned} \right\} \quad (9.2)$$

unde: ε'_1 - coeeficient specific de absorbție
 c - concentrația agentului fluorescent.

De menționat că R' este raportat la K' și nu la K'_1 sau K'_2 , în relația 9.1.

Considerăm un element de grosime dx , în grosimea x , a unui solid semiinfinit.

În figura 9.6 sînt ilustrate fluorescența și fluxul asociat lungimii de undă a excitației:

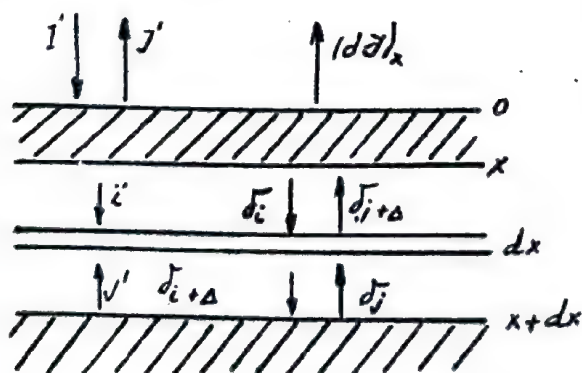


Fig. 9.6

Teoria acceptată indică faptul că la lungimea de undă excitatoare,

$$\frac{j'}{i'} = \frac{j}{i} = R' \quad (9.3)$$

$$i' = I' \exp(-b'Sx)$$

Excitarea elementului va fi dependentă de acțiunea combinată a ambelor fluxuri, i' și j' . Energia absorbită (S pe cm^2) de agentul fluorescent, în element este:

$$(i' + j')K_1' dx = I'(1 + R')K_1' \exp(-b'Sx) dx \quad (9.4)$$

Elementul va emite lumina fluorescentă vizibilă a unui spectru invariant de energie.

Factorul de proporționalitate pentru lungimea fluorescentă, a unei benzi de lungimi de undă îngustă, în mod nominal, pentru lungimea de undă λ , este $f(\lambda)$. Lumina fluorescentă corespunzătoare acestei lungimi de undă, va fi emisă de element, egal în sens ascendent și descendent fluxului de intensitatea

$$2\Delta = I'f(\lambda)(1 + R')K_1' \exp(-b'Sx) dx \quad (9.5)$$

Emisia uniformă a acestui flux fluorescent, prin absorbții și reflexii repetate în partea superioară și inferioară a solidului, va indica fluxul uniform ilustrat în figura 9.6. Trebuie de calculat porțiunea neabsorbită a acestor fluxuri $(dj)_x$, care apare la suprafața superioară a solidului.

Fie R_0 și T_0 factorii de reflexie și de transmitere a stratului solid (de grosime X), considerați la iluminare. Relațiile de legătură pot fi scrise:

$$R_0 = \delta_i / (\delta_j + \Delta) \quad (a)$$

$$R = \delta_j / (\delta_i + \Delta) \quad (b) \quad (9.6)$$

$$T_0 = (dj)_x / (\delta_j + \Delta) \quad (c)$$

Prin eliminarea lui δ_i din relațiile (9.6-a; 9.6.-b), poate fi arătat că:

$$\delta_j + \Delta = (1 + R) \Delta / (1 - RR_0);$$

iar din 9.6-c:

$$(dj)_x = \frac{T_0}{1 - RR_0} (1 + R) \Delta \quad (9.7)$$

Prin înlocuire, relațiile 9.6 devin:

$$T_0 = \frac{b}{a \sin b.Sx + b \cos b.Sx}$$

$$R_0 = \frac{\sin b.Sx}{a \sin b.Sx + b \cos b.Sx}$$

$$R = a - b,$$

deci:

$$(1J)_x = (1 + R) \Delta \exp(-bSx) \quad (9.8)$$

Prin combinarea ecuațiilor 9.5 și 9.8 și integrare, se obține fluxul fluorescent total J pentru toate elementele solidului:

$$J = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} I' f(\lambda) K_1' (1 + R') (1 + R) \exp [-(b' + b) Sx] dx$$

sau:

$$J = I' f(\lambda) \frac{K_1' (1 + R') (1 + R)}{2S (b' + b)} \quad (9.9 - a)$$

Dacă este de dorit să se efectueze calculul fiecărei diferențe a coeficienților de difuzie, la lungimea de undă de excitație (S') și fluorescența S , atunci ecuația 9.9-a este modificată în sensul:

$$J = I' f(\lambda) \frac{K_1' (1 + R') (1 + R)}{2(S' b' + Sb)} \quad (9.9-b)$$

de: Eficiența relativă a fluorescenței sistemului este dată

$$\rho = J / I' f(\lambda) \quad (9.10)$$

Înlocuind această expresie în ecuația 9.9.-a, se obține:

$$\left. \begin{aligned} \rho &= \frac{K_1' (1 + R') (1 + R)}{2S (b' + b)} & (a) \\ \rho &= \frac{K_1' c (1 + R') (1 + R)}{2S (b' + b)} & (b) \end{aligned} \right\} \quad 9.11$$

Dacă sistemul conține și alte substanțe de cît cele fluorescente, care nu absorb radiații ($K'_2 = 0$ și $R = 1$), atunci ecuațiile 9.11 se reduc la: $\rho = 1 - R'$.

ρ este o mărime adimensională, care are valoarea egală cu unitatea, dacă:

- toate radiațiile incidente ultraviolete, I' , sînt absorbite și nici una nu este reflectată;
- toate radiațiile incidente sînt absorbite de materialul fluorescent;
- toată lumina fluorescentă generată face parte din fluxul J (nediminuat prin absorbție).

În general, aceste condiții nu pot fi îndeplinite în întregime și oscilează între valorile 0 - 1. Trebuie menționat că ρ este un factor relativ care definește sistemul, independent de proprietățile fluorescente ale agentului și poate fi deosebit după eficiența fluorescenței, $f(\lambda)$, care este cea mai importantă caracteristică a unui agent optic.

Figurile 9.7 (a, b și c) ilustrează toate implicațiile ecuațiilor 9.11.

În fiecare din aceste figuri, familiile de curbe acoperă un domeniu de absorbție, pînă la lungimea de undă a fluorescenței. Fig. 9.7 -a descrie cazul în care absorbția substratului la lungimea de undă de excitație este absentă; figura 9.7-b cînd absorbția este mică și figura 9.7-c cînd aceasta este moderată.

În sistemele reale, absorbțiile de două lungimi de undă vor tinde să fie unite, în sensul că ele sînt caracteristice pentru punctele particulare dintr-o curbă a spectrului de absorbție continuu, al materialului textil, cînd $c = 0$.

Orice fluorescență poate fi atenuată prin absorbție, $(1 - R' - \rho)$, atunci cînd substratul este vopsit cu coloranți diferiți.

Astfel, a fost studiat acest fenomen pentru fire de viscoză vopsite cu colorantul Albastru strălucitor (Solophenyl Turquoise Blue G.R.L) și cu colorantul Galben strălucitor (Durazol Flavine R) și tratate apoi cu un agent de nuanțare optică (Tynopal 2B). Rezultatele obținute, în ceea ce privește fluorescența materialului în diversele cazuri și în funcție de concentrația agentului fluorescent, sînt redată în diagramele din figura 9.8.

Radiația excitantă este monocromatică (365 m μ), dar aparatul de măsură răspunde la un spectru larg de fluorescență. (Fig. 9.7) se referă la fluorescența pentru o lungime de undă.

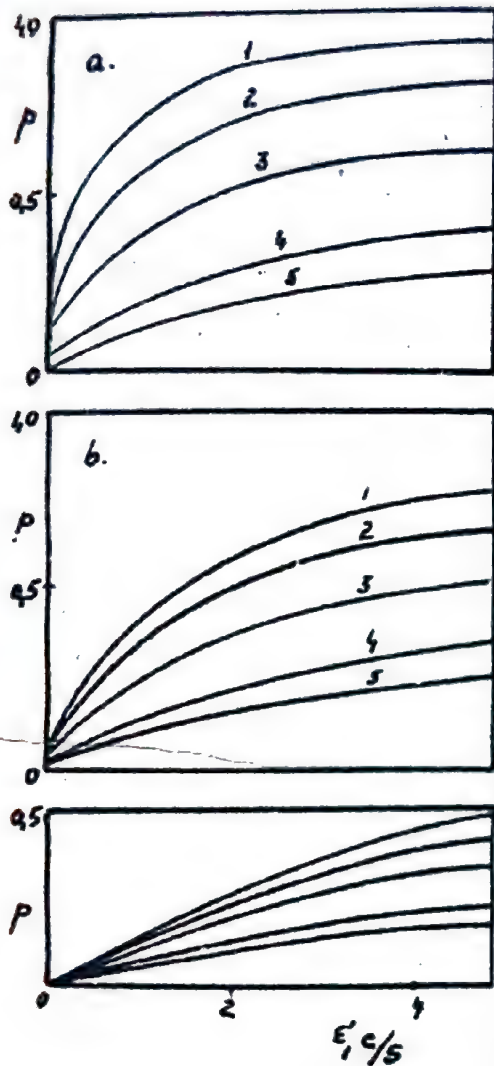


Fig. 9.7 - Eficiența fluorescenței, funcție de concentrația agentului de nuanțare optică.

	K_2'/S	$R' (c = 0)$
2a	0	1,000
2b	1	0,264
2c	5	0,084

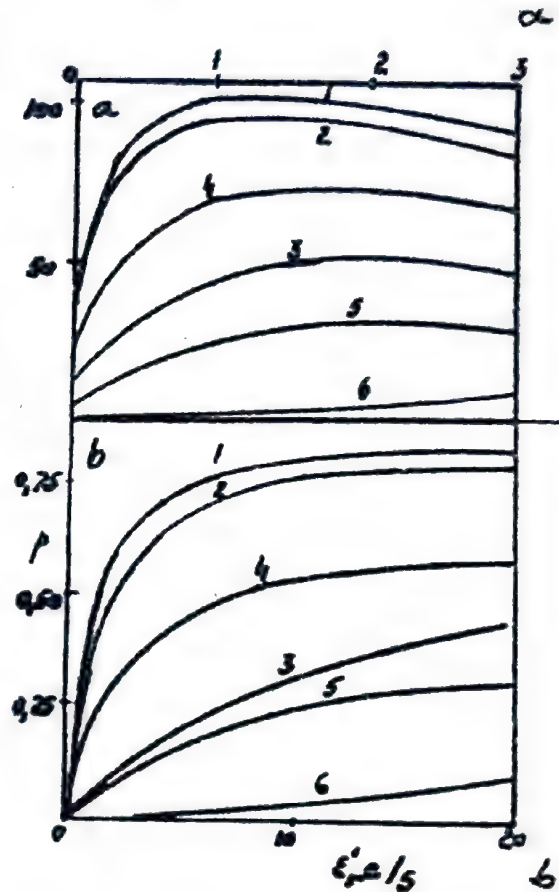


Fig. 9.8 - Fluorescența relativă a viscozei, tratată cu Tynopal 2B

a) după date experimentale

b) calculată.

1 - mostră nevopsită;

2 - vopsită cu 0,1% colorant albastru;

curba	R	
1	1,00	3 - vopsită cu 3% colorant albastru;
2	0,80	4 - vopsită cu 0,03% colorant galben;
3	0,50	5 - vopsită cu 0,3% colorant galben;
4	0,20	6 - vopsită cu 3% colorant galben.
5	0,10	

Pe materialul nevopsit (curba 1, fig.9.8-a), fluorescența crește pînă la o valoare maximă, odată cu creșterea concentrației agentului de nuanțare optică și apoi descrește încet. Celălalte curbe (2 - 6) indică faptul că vopsirea cauzează o diminuare a fluorescenței, iar o comparație între curbele 2,3 pentru suportul vopsit cu colorant albastru, cu curbele 4-6, pentru suportul vopsit cu colorant galben ilustrează faptul că vopsirea cu colorant galben este aproximativ de 30 ori mai activă de cît cea cu colorant albastru, în ceea ce privește scăderea fluorescenței.

Rezultatele teoretice din ecuația 9.11 (fig.9.8-b) sînt comparabile cu rezultatele experimentale (fig.9.8-a). Trasarea diagramelor după calcule, a fost posibilă, după luarea în considerație a ipotezelor:

- Coeficienții specifici de extincție ai coloranților în fibră sînt identici cu cei din soluții apoase (fig.9.9)

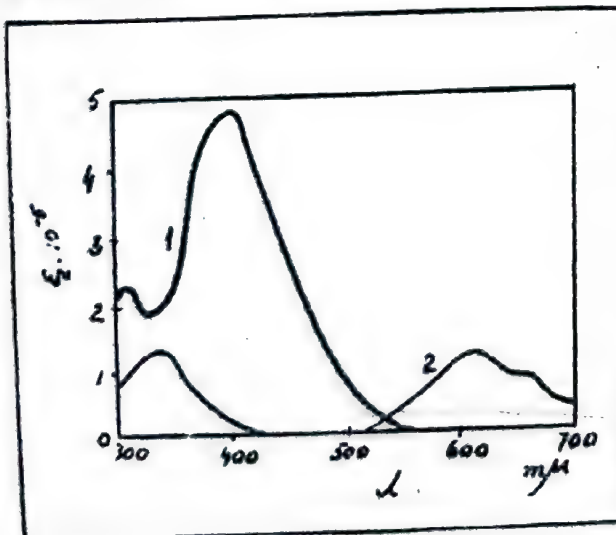


Fig.9.9 - Spectrul de absorbție al soluțiilor apoase de coloranți:
1 - Colorant Galben strălucitor R
2 - Colorant Albastru strălucitor GRL.

- Un ρ reprezentativ corespunde valorii superioare a unei benzi de fluorescență, considerată a fi la 450 m μ

Este evident că concentrațiile tehnice ale agentului fluorescent oscilează între 0 și 1%, concordanța între fluorescența relativă observată și ρ este bună, fiind dependentă de natura ipotezelor. În această regiune intensitatea fluorescenței este dependentă de concentrația agentului de nuanțare optică și de descreșterea optică teoretică.

La concentrații mari ale agentului, are loc scăderea fluorescenței, după un mecanism neconsiderat de teoria elementară.

Acest mecanism poate fi:

- creșterea absorbției la lungimi de undă ale fluorescenței de către agentul însuși, sau de către impuritățile colorate conținute de el;

- scăderea sau schimbarea fluorescenței, datorită asociației moleculare a agentului în interiorul fibrei, la concentrație mare.

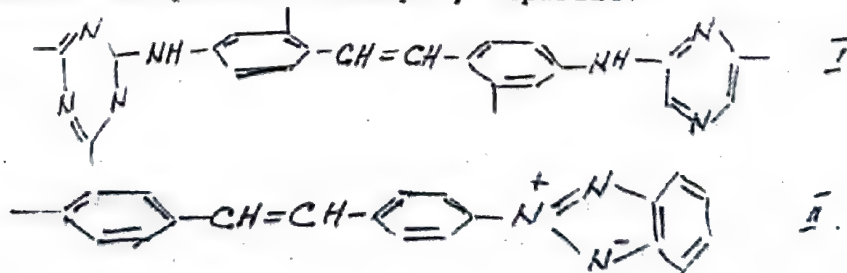
Se consideră că experimentul descris este, în general, ipoteza de bază a tratamentului teoretic și că ecuațiile 9.9-a și 9.11 pot caracteriza fenomenul de fluorescență a textilelor, la concentrații tehnice ale agentului de nuanțare optică.

9.3 - Agenți fluorescenți de nuanțare optică

Structura specifică a agenților fluorescenți, la care se adaugă și o particularitate importantă - afinitatea - încadrează substanțele fluorescente în categoria coloranților (albi), care conțin însă, în locul sistemului cromofor un sistem fluorescent, însoțit evident și de anumiți substituenți, care îi fac substanțivi față de diferite fibre textile.

Agentele fluorescenți folosiți în industria textilă prezintă o diversitate mare de structuri chimice.

- Derivați din acizii diaminostilben disulfonici . Din această categorie fac parte de exemplu, tipurile:



Aproximativ 90% din substanțele folosite pentru materialele celulozice sînt de tipul stilbenic.

Acești compuși se caracterizează prin:

- afinitate pentru fibrele celulozice mai mare, pentru aplicarea unui procedeu prin epuizare, sau mai mică pentru aplicarea unui procedeu prin fulardare;

- rezistență la lumină, în cele mai multe cazuri satisfăcătoare sau bună;

- stabilitate în băile de albire cu peroxizi sau hidrosulfat;

- derivații de tipul I, deși nestabili în băile de albire cu clor, sînt rezistenți față de acesta pe fibră, în timp ce derivații de tipul II sînt stabili și în soluțiile de clor;

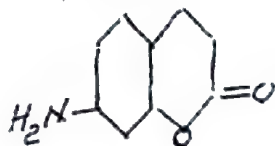
- nuanța diferiților agenți stilbenici variază de la roșu neutru, la roșu verzui, în cadrul zonei de albastru.

Derivații stilbenici pot prezenta două forme izomere, configurațiile cis și trans. În substanțele fluorescente există forma trans, care însă sub acțiunea luminii trece în forma cis, nesubstantivă pentru fibrele celulozice. De aceea soluțiile de agenți fluorescenți trebuie protejate împotriva luminii.

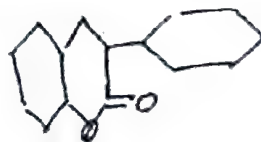
Derivații stilbenici pot fi folosiți și la materialele poliamidice.

- Derivați cumarinici. Agenții fluorescenți derivați de cumarin pot prezenta formele:

- derivați 7 - aminocumarin:



- derivați 3-fenilcumarin:



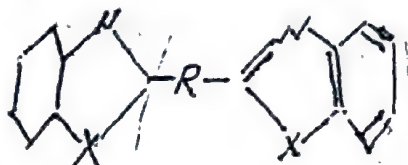
Primii corespund clasei coloranților bazici, iar ultimul tip se comportă ca și coloranții de dispersie și sînt deci aplicabili pe materialele din fibre sintetice.

- Derivați heterociclici cu azot. Din această categorie fac parte, de exemplu:

- derivați difenilpirazolinici:



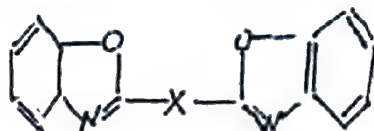
- derivați bisbenzazolici:



în care R este un rest organic, iar X = NH, O sau S.

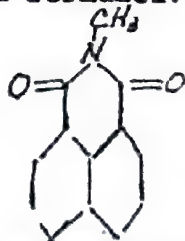
Compușii bisbenzimidazolici (în care X = NH) au în băi acide un caracter cationic și reacționează ca atare de exemplu cu fibrele poliacrilonitrilice. O caracteristică importantă a acestor compuși este stabilitatea în băi de clorit de sodiu.

- Derivați benzoxazolici. Acest tip de agenți fluorescenți corespunde formulei:



Asemenea compuși, cu caracter de coloranți de dispersie, sînt folosiți pentru acetații de celuloză și fibrele poliesterice, principala lor caracteristică fiind excelenta rezistență la lumină, notată cu 8 și rezistența la spălare, notată cu 5.

- Naftalimide. Naftalimidele, folosite ca agenți fluorescenți, corespund formulei:



Cu asemenea compuși se obțin pe fibrele poliesterice, față de care se comportă ca coloranți de dispersie, efecte de

- Alte tipuri de agenți fluorescenți. Pentru fibrele sintetice mai sînt folosite și alte tipuri de substanțe fluorescente, ca: derivați de piren; stilben-naftriazol.

O serie nouă de agenți fluorescenți a fost obținută prin condensarea clorurei de cianuril cu compuși policiclici din grupa pirenului, antracenului, acenaftenului și crizenului. Sistemul policiclic ocupă poziția 6 în inelul triazinic.

În multe cazuri, mărcile comerciale sînt amestecuri de compuși fluorescenți diferiți.

9.4 - Aplicarea agenților fluorescenți, pe materialele textile

La alegerea unui agent fluorescent intervin mai mulți factori și anume:

- Nuanța de alb obținută, ținînd seama de varietatea relativ însemnată a agenților de albire.

- Mărimea afinității pentru fibrele textile, factor deosebit de important la materialele celulozice. Se pot folosi agenți de nuanțare cu afinitate mică în procedeele de fularare, pentru cele de epuizare, fiind disponibile substanțe fluorescente cu afinitate mare.

- Compatibilitatea agentului fluorescent cu agenții de albire, în cazurile în care nuanțarea albului se realizează chiar în baia de albire.

- Compatibilitatea agentului fluorescent cu substanțele folosite la finisări speciale. Nuanțarea albului pe materialele celulozice poate fi realizată odată cu imbibarea materialului cu precondensatele sau reacțanții care conferă nefonabilizarea. În aceste cazuri, agentul fluorescent trebuie să fie stabil la temperatura de condensare finală și compatibil cu catalizatorii, de exemplu, sărurile de zinc.

- Deoarece cei mai mulți agenți fluorescenți pentru fibrele celulozice sînt anionici, ei nu pot fi folosiți împreună cu emolienți cationici.

- Rezistența la lumină, variabilă de la agent la agent, trebuie considerată în funcție de destinația materialului textil.

9.4.1. - Nuanțarea albului pe materiale celulozice

La aplicarea agenților fluorescenți pe materi-

alele celulozice, cei mai importanți factori sînt temperatura, concentrația de electrolit în baia de tratare și durata tratamentului și pH. Influența acestor factori este mult asemănătoare cu aceea cunoscută la procesele de vopsire și în acest sens se folosește termenul de „însușiri tinctoriale” ale agenților fluorescenți.

- Temperatura exercită asupra absorbției agenților de nuanțare optică, diverse influențe: Unii se absorb mai repede la temperaturi ridicate (Tinopal 4BM), alții (de tip Rylux) se absorb la temperatura de 20°C (figura 9.10)

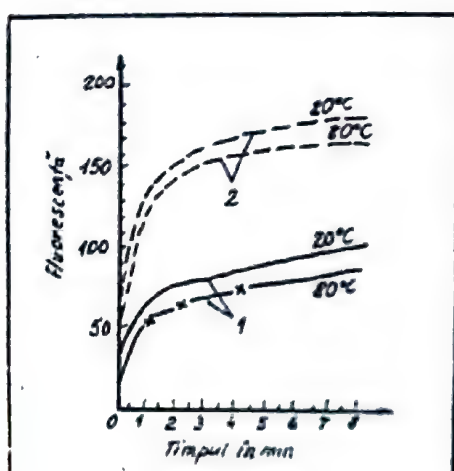


Fig. 9.10 - Influența temperaturii asupra absorbției agenților de nuanțare optică.
1- în absența electrolitului;
2- cu adaos de 10% electrolit.

- Adaosurile de electrolit neutru măresc, în cea mai mare parte, absorbția de către fibră a agentului fluorescent de nuanțare optică a albului. Din curbele de epuizare (fig. 9.11), se observă că în urma adaosurilor de clorură de sodiu, un agent de nuanțare, de slabă substantivitate, se apropie de capacitatea de epuizare a unui agent substantiv.

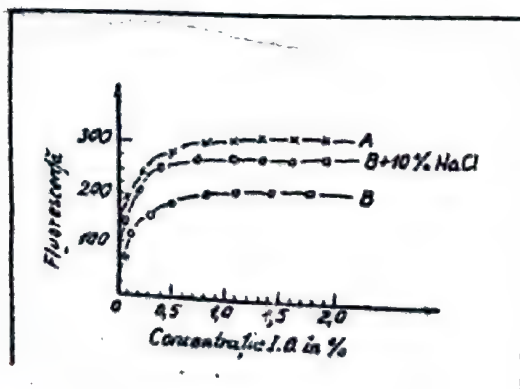


Fig. 9.11 - Curbele de epuizare ale unor agenți de nuanțare optică:
A- agent foarte substantiv;
B- agent cu substantivitate redusă.

În figura 9.12 se observă că acțiunea agenților de nuanțare optică este activată diferit, funcție de natura electrolitului:

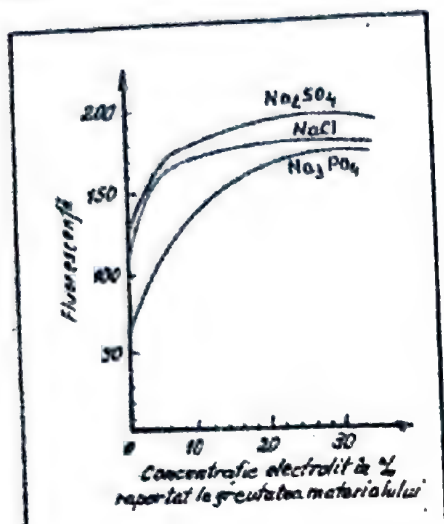


Fig. 9.12 - Curbele de absorbție ale unor agenți de nuanțare optică, pe material celulozic, în funcție de natura electrolitului din soluție.

O dată cu introducerea electrolitului, absorbția agentului de nuanțare optică crește, atinge o valoare maximă, după care staționează. Trebuie avut în vedere că electrolitii micșorează solubilitatea agenților fluorescenți și de aceea, adaosurile de agenți optici trebuie efectuată treptat. Gradul de alb se poate ridica în mod sensibil, prin introducerea în flota de fulardare a unui adaos de alcool polivinilic, sau de eter polivinilic, parțial saponificat.

- pH-ul soluției de nuanțare optică este deosebit de importantă, conform figurii 9.13.

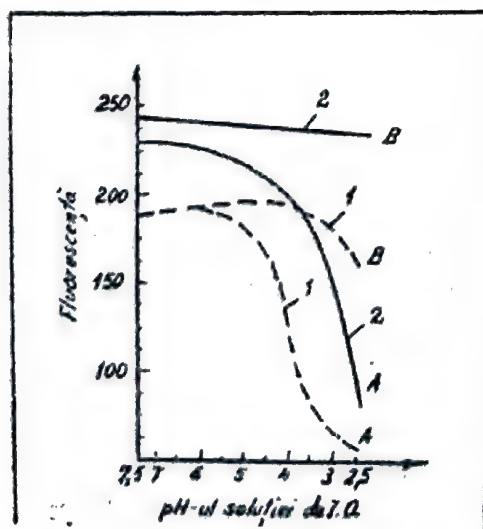


Fig. 9.13 - Influența pH-ului soluției de agent de nuanțare optică, asupra gradului de fluorescență al unui material celulozic.

- A - agent optic foarte substantiv;
- B - agent de slabă substantivitate;
- 1 - aplicare prin epuizare;
- 2 - aplicare prin fulardare.

Agenții fluorescenți folosiți pentru fibrele celulozice pot fi clasificați în următoarele trei categorii:

- În prime categorie intră produse a căror afinitate este puternic dependentă de conținutul de electrolit al băii, temperatura avînd o influență redusă.

În apă dedurizată, epuizarea acestor agenți este mică, dar la adăugare de clorură de sodiu devine aproape totală. În prezență de electroliti afinitatea scade puțin, chiar la ridicarea temperaturii.

În această categorie intră produsele comerciale ca: Blanckophor BBU extra, Tinopal 2B.

Datorită afinității mici în absență de electrolit, acești agenți pot fi folosiți în procedee de fulardare. Pe de altă parte, prin posibilitatea măririi treptate a epuizării, prin adăugarea în porțiuni a electrolitului, ei pot fi folosiți și în procedee de epuizare, în care uniformizarea este anevoioasă. Se menționează că litera U din marca agenților fluorescenți semnifică posibilitatea utilizării lor, atât în procedee de fulardare, cît și în cege de epuizare.

- În categoria a doua intră produse a căror afinitate este mai puțin dependentă de conținutul de electrolit al băii, de cît de temperatură.

Chiar în apă dedurizată se observă o epuizare însemnată la temperatura obișnuită. La încălzire, epuizarea scade, produsele comportîndu-se ca și coloranții care vopsesc la rece. În această categorie intră produse comerciale ca: Blanckophor BE, Uviter RT.

Aceste produse sînt utilizate de exemplu, la aparate în care din cauza unei circulații defectuoase, sau a unui material cu sorbția rapidă se produc neuniformități. Deoarece prin încălzire, afinitatea scade chiar în prezență de electrolit, se poate realiza uniformizarea, chiar în cazul unei nuanțări inițiale inegale. Aceste produse pot fi folosite și în combinație cu albirea cu peroxizi, în utilaje de împachetare.

- Categoria a treia cuprinde produse de mare afinitate puțin dependente de concentrația de electrolit și temperatură.

Afinitatea acestor produse pentru fibrele celulozice este foarte mare chiar în apă dedurizată, adaosul de electrolit, mărind puțin epuizarea. Prin ridicarea temperaturii este micșo-

rată numai viteza de epuizare.

În această categorie intră produsele comerciale ca Blanckophor BA, RA, Leuchophor BL, Uvitex CF.

Aceste produse sînt utilizate în special în flote cu temperaturi ridicate, de exemplu, la albirea tricotelor și firelor. Alcalinitatea soluțiilor de albire favorizează obținerea unor grade de alb ridicate.

Pentru materialele de celuloză regenerată aplicarea acestor agenți se face totuși în prezență de electrolit, afinitatea respectivă fiind mai mică.

Agenții fluorescenți de mare afinitate sînt folosiți și la țesăturile ce urmează a fi imprimate, ei fiind stabili pe materiale, în condițiile aburirii și spălării finale.

Agenții fluorescenți pot fi aplicați pe materialele celulozice, după mai multe variante:

- Nuanțarea albului în bateria de spălare, înainte de albire. După această variantă agentul fluorescent este adăugat în penultimul bazin al bateriei, ultimul conținând soluția de hipoclorit.

Este clar că pot fi folosiți numai agenții stabili la acțiunea clorului, de exemplu Blancophor EE sau REU. Avantajul acestui procedeu constă în faptul că uniformizarea nuanțării cu agenți fluorescenți se produce și în timpul tratării cu apă oxigenată.

- Nuanțarea albului după albire. Această variantă poate fi aplicată ca și prima, pe o baterie de spălare. Trebuie să se țină seama de epuizarea agentului fluorescent în timpul trecerii materialului prin baterie, în acest sens recomandîndu-se reglarea adăosului continuu de soluție.

O altă posibilitate de aplicare a agentului fluorescent după albire este cea cu vîrtelniță continuă, la care procesul de nuanțare se desfășoară în esență, ca și pe bateria de spălare.

În procedeu discontinuu, nuanțarea ulterioară a albului poate fi realizată și pe cazile cu vîrtelniță obișnuite.

- Procedeu combinat de aplicare a agentului fluorescent înainte și după albire

O variantă mult răspîndită constă în aplicarea agentului fluorescent atât înainte, cît și după albire. În acest fel se obțin uniformități mai bune, deoarece dacă nuanțarea

albirii nu a fost egală și nu s-a produs egalizarea nici în timpul albirii cu peroxizi, acest lucru se realizează la nuanțarea ulterioară, agentul fluorescent fiind adsorbit preferențial pe porțiunile în care se găsește în cantitate mai mică.

- Nuanțarea albului concomitent cu albirea. Agenții fluorescenți pot fi folosiți direct în băile de albire, în următoarele procedee:

- la albirea cu apă oxigenată în autoclavă;
- la albirea cu apă oxigenată pe cădă cu vîrtelnită;

- la albirea cu clorit de sodiu, în autoclavă.

9.4.2 - Aplicarea agenților fluorescenți pe fibrele proteice

- Pe materialele de lînă. Lîna albită prin procedee reductive poate fi tratată cu soluții de agenți fluorescenți, în vederea nuanțării albului. Rezistența la lumină a albului nuanțat este însă redusă, însăși fibra de lînă prezentînd tendință de îngălbenire sub acțiunea luminii. Este posibil ca îngălbenirea fibrei să fie catalizată de agenții fluorescenți.

Pe lîna spălată numai, se obțin cu agenți ca Blankophor REU, efecte mai stabile la acțiunea luminii.

- Pe mătase naturală. Si la materialele din mătase naturală se poate realiza nuanțarea albului cu agenți fluorescenți. Spre deosebire de lînă, rezistențele la lumină sînt mai bune, cca.3 pe scara de albastru.

9.4.3 - Aplicarea agenților fluorescenți pe materiale din fibre sintetice

- Pe materiale din fibre poliamidice. În multe cazuri, agenții fluorescenți sînt folosiți pentru fibrele sintetice, fără o albire prealabilă sau concomitentă.

Se poate nuanța albul propriu fibrelor poliamidice, concomitent cu spălarea materialului crud, de exemplu în băi ce conțin: 1 g/l detergent de tipul Silvatol SO, 2 g/l fosfat trisodic și 0,5-1,5% Uvitex WGS conc.

Pentru mărcile de agenți fluorescenți anionactive, care necesită un mediu acid, se poate adăuga în baie, pe lângă detergent și carbonat de sodiu și sulfat de amoniu, care la încălzire micșorează pH-ul băii, favorizînd epuizarea agenților fluorescenți, tip Uvitex CF.

Ca tratament separat, aplicarea agentului fluorescent anionactiv (Uvitex CF), poate fi realizată în băi acidulate cu acid acetic (pH 4-5). Se poate adăuga și o cantitate mică de colorant de dispersie albastru-violet, care nuanțează deci albul materialului, pe cale substractivă.

Tratamentul fluorescent poate fi realizat și după procedee continue, de exemplu: se fulardează cu soluția de agenți fluorescenți, se usucă și în continuare materialul este supus, pe rame corespunzătoare, operației de termofixare. Unii agenți fluorescenți se fixează în timpul uscării, alții numai sub influența temperaturii de termofixare (190°C timp de 20-30 sec.)

O variantă de procedeu continuu (procedeul prin șoc acid), permite folosirea unui volum mic de soluție de agent fluorescent la fulard, în continuare materialul trecând prin băi acide, în care are loc fixarea agentului fluorescent.

- Pe materiale din fibre poliesterice. Fibra poliesterică, relativ albă, permite în cele mai multe cazuri aplicarea agenților fluorescenți, fără albire prealabilă.

În procedeele discontinue, baia conține 1-2% agent fluorescent și auxiliar de udare, materialul, în prealabil spălat, fiind tratat 30 min. la temperatura de 98°C. Rezultate mai bune sînt obținute în prezența unei cantități mici de accelerator, de exemplu Invalon PR.

În procedeu continuu, agentul fluorescent poate fi aplicat în modul următor: se fulardează materialul cu soluția de agenți fluorescenți, se usucă, se termofixează timp de 10-30 secunde, la temperatura de 180-210°C. Aplicarea agentului fluorescent poate fi combinată cu diferite finisări ca: matizare, emoliere, antistatizare, finisare de întărire, etc.

- Pe materiale din fibre poliacrilonitrilice. Agenții fluorescenți cationici, de exemplu Uvitex ALN, se aplică în mod asemănător cu coloranții bazici, deci în băi acidulate de acid sulfuric sau acid fosforic și același regim de temperatură, care prevede încălzirea lentă a băii între 88-98°C, pentru asigurarea sorbției uniforme. Agenții de nuanțare cationici, pot fi aplicați împreună cu agenți de emoliere cationici. Agenții de nuanțare de dispersie conțin în mod obișnuit adaosuri de tipizare, sau agenți de dispersare anionici, de unde și incompatibilitatea cu agenții emolienți, cationici.

9.5 - Evaluarea gradului de alb

Evaluarea gradelor de alb la textile a devenit o problemă laborioasă, după introducerea agenților fluorescenți de nuanțare optică, în albirea materialelor.

Pentru utilizarea unei formule de grad de alb sînt utile următoarele premize:

- gradul de alb calculat trebuie să corespundă cu impresia vizuală de alb;
- determinarea și calcularea gradului de alb trebuie să fie realizabile într-un laborator de întreprindere, cu un consum de timp acceptabil.

Franke a comparat 75 formule de grad de alb la hîrtiile nealbite, pentru aprecierea vizuală în baza unui număr mare de observații. Pentru domeniul textil s-a plecat de la prelucrarea formelor stabilite pentru materialele nealbite. Ulterior s-au examinat mai multe formule ale unor autori diferiți, creîndu-se și unele relații noi pentru calcul.

Gradele de alb au fost evaluate, pînă în prezent, cu ajutorul formulelor cunoscute, care folosesc formulele de filtrare măsurate: $R_x = A$; $R_y = G$; $R_z = B$, sau nuanțele de culoare standard X, G, Z , sau valorile L, a, b (Hunter).

Valorile gradelor de alb obținute după diferite formule, evaluează diferit contribuțiile:

- strălucirii, luminozității: $\partial W / \partial Y$;
- saturației (puterii, intensității albastritii, respectiv îngălbenirii): $\partial W / \partial S$;
- nuanței, adică a tentei roșietice sau verzui a albului: $\partial W / \partial F$.

O altă deficiență este și faptul că gradele de alb calculate după diferitele formule sînt redată în mărimi și unități de măsură diferite. Astfel, la 10 unități ale valorii de referință a strălucirii, luminozității, pe scara acromatică, corespund valori diferite, la formule diferite, conform tabelului 9.1.

Tabelul 9.1

Formula gradului de alb	unități ale gradului de alb	$\partial W / \partial Y$
- Hunter și Stensley	5	0,5
- Berger, Stephense, Taube	10	1
- Ciba -Geigy	20	2

Majoritatea formulelor gradelor de alb se referă la gradul de alb etalon - 100 - dat de o suprafață nefluorescentă, mată, a unei plăci de sulfat de bariu sau oxid de magneziu.

În caracterizarea unei formule a gradului de alb se folosesc, în afara valorii $\partial W / \partial Y$, care determină mărimea unității gradului de alb, alte două mărimi: ω și ϕ

- ω - exprimă raportul dintre contribuția de alb a saturației, $(\partial W / \partial S)_F$ și contribuția de alb a strălucirii, $\partial W / \partial Y$.

$$\omega = \frac{\left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_F}{\frac{\partial W}{\partial Y}} \quad (9.12)$$

- ϕ - exprimă raportul contribuțiilor de alb a nuanței $\partial W / \partial F$ și a saturației, $(\partial W / \partial S)_F$:

$$\phi = -\arctg. \frac{\partial W / \partial F}{(\partial W / \partial S)_F} \quad (9.14)$$

se ia în raport cu normala dusă la linia de nuanță neutră F ($\lambda_d = 467 \text{ m}\mu$), conform figurii 9.14.

În timp ce valorile lui ω exprimate de formulele gradului de alb enunțate mai sus sînt relativ apropiate, în domeniul $\omega = 1500-2500$, valorile lui ϕ se deosebesc foarte mult. Au rezultat astfel, următoarele valori ale lui ϕ :

$\phi = + 55^\circ$ pentru preferințele de roșu (conform formulei lui Stensley) și,

$\phi = - 30^\circ$ pentru preferințele de verde (conform formulei lui Berger).

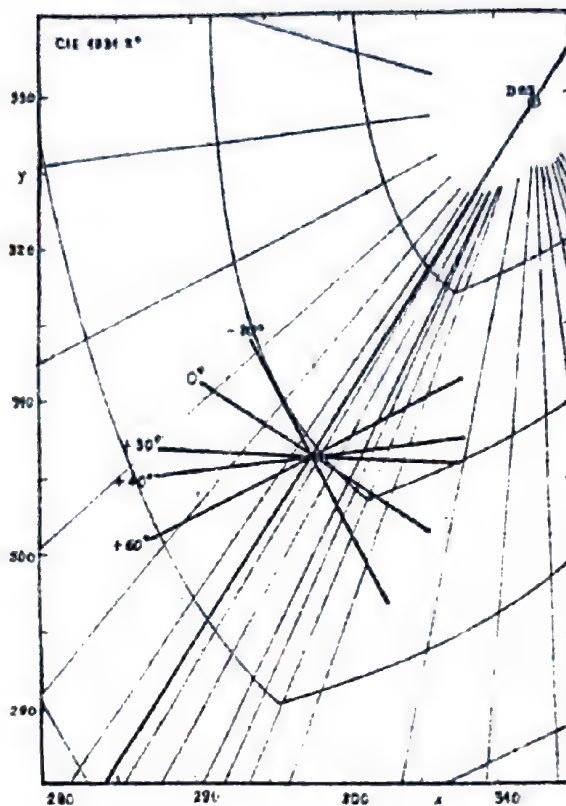


Fig. 9.14

Experiențele de evaluări vizuale corespunzătoare au arătat că preferința individuală pentru nuanțe este foarte diferită și este deplasată pe un domeniu mult mai mare de cît cel indicat, de valorile unghiului ϕ , obținute după cele două formule.

De aceea este necesară o formulă universal valabilă a gradului de alb, care să ne permită să luăm în considerare preferințele individuale ale nuanței, fără a falsifica evaluarea general obligatorie a albului neutru.

Aceasta este posibil cu ajutorul formulei obținute de E.Granz:

$$W = DY + Px + Qy + C \quad (9.14)$$

unde:

x, y, z - părți componente ale nuanței de culoare și ale valorii de luminozitate, strălucire de referință, pentru o probă măsurată.

P, Q, C - constante.

Constantele C, P, Q , se pot calcula ușor pentru valori determinate ale lui $D = \partial W / \partial Y$ (mărimea unității gradului de alb) și ale lui ω (raportul contribuțiilor luminozității, strălucirii și a albastrului), pentru orice unghi ϕ , caracterizând preferința de nuanță:

$$D = \partial W / \partial Y$$

$$P = -(\partial W / \partial Y) \omega \frac{\cos(\phi + \eta)}{\cos \phi} \quad (9.15)$$

$$Q = -(\partial W / \partial Y) \omega \frac{\sin(\phi + \eta)}{\cos \phi} \quad (9.16)$$

$$C = 100(1 - D) - P x_L - Q y_L \quad (9.17)$$

unde: η - unghiul format cu axa X de către linia lungimilor de undă constante dominante ($\lambda = 467 \text{ m}\mu$).

Deci:

$$\eta = \arctg \frac{y_L - y_D}{x_L - x_D} \quad (9.18)$$

pentru care contribuția de alb a albastrului, trebuie să fie constantă.

x_L și y_L - definesc punctul acromatic D_{65} cu două grade de observare;

x_D și y_D - definesc punctul λ_D de pe linia culorilor spectrale;

ω - definește raportul contribuțiilor la alb, a strălucirii, luminozității și saturației.

La alegerea lui ω trebuie să se ia în considerație faptul că fluorescența este, atât la evaluarea vizuală, cât și la măsurări fotometrice, cu atât mai mare, cu cât conținutul în lumina radiațiilor incidente, a radiațiilor ultraviolete și violet, este mai mare.

Experiența a dovedit că evaluările vizuale, coincid cel mai bine cu măsurătorile realizate cu ajutorul fotometruului, la lumina de zi mijlocie, când $\omega = 2150$ și $\partial W / \partial Y = 2$.

În tabelul 9.2 sînt indicate valorile lui D, P, Q, C , calculate pentru $\partial W / \partial Y = 2$ și $\omega = 2150$, pentru diferite

preferințe ale nuanței culorii ($\phi = -60^\circ$ - preferință pentru verde, până la $\phi = +60^\circ$ - preferință pentru roșu), măsurate în raport cu normala dusă la linia lungimilor de undă de aceeași nuanță ($\lambda_d = 467 \text{ m}\mu$). Pentru evaluări generale ale gradului de alb, se preferă valoarea $\phi = +30^\circ$.

Tabelul 9.2.

$$W/Y = D = 2$$

$$\omega = 2150$$

$$\phi = +30^\circ$$

$$P = -227,8$$

$$Q = -4960,0$$

$$C = 1603,6$$

Cu ajutorul valorilor din tabelul 9.2 se poate calcula valorile gradului de alb, conform relației 9.14, pentru valorile lui x, y și Y calculate din valorile de filtru, pentru lumina, radiația D_{65} (xenon) și pentru albul absolut (100%), fără strălucire, cu excluderea luciului.

Intr-un detaliu din figura 9.14, pentru un observator 2° (radiație D_{65}) s-a trasat o axă galben-albastră, prin $\lambda_D = 467 \text{ m}\mu$. Ea reprezintă axa în lungul căreia se găsesc probele albe. Probele albe cu tentă verzuie se află în direcția lui $\lambda_d = 475 \text{ m}\mu$, cele cu tentă violetă, în direcția lui $\lambda_d = 460 \text{ m}\mu$.

Sînt trasate ca exemplu cinci unghiuri diferite: $-30^\circ, 0^\circ, +30^\circ, +40^\circ, +60^\circ$, pentru ϕ la această axă galben-albastră.

Probele cu strălucire, luminozitate constantă, de pe una din aceste drepte unghiulare (drepte corespunzătoare unui unghi), au același grad de alb.

Pentru calcularea gradului de alb corespunzător unui unghi ϕ , se folosesc funcție de el, valorile lui D, P, Q, C , extrase din tabelul 9.2.

Evaluarea vizuală a gradului de alb prezintă însă, următorul dezavantaj: pentru tenta violetă sau verde a unei albiri, nu a putut fi determinată o valoare numerică. Aceasta a putut fi calculată, cu ajutorul formulei Ciba-Geigy:

$$N_u = N_1 x + N_2 y + N_3 \quad (9.19)$$

unde valorile lui N_u se calculează cu ajutorul programelor.

Pentru o probă măsurată sînt atribuite 11 domenii diferite de nuanță (conform figurii 9.15)

Pentru constantele N_1 , N_2 , N_3 sînt date următoarele valori orientative, normative: $N_1 = -1132,00$; $N_2 = 725$; $N_3 = 115,45$.

Probele, care de exemplu se măsoară în imediata apropiere a lungimii de undă dominantă $\lambda_d = 467 \text{ m}\mu$, au tentă albastră. Valorile negative ale lui N_u reprezintă un alb cu tentă violetă, valorile pozitive, alb cu tentă verde.

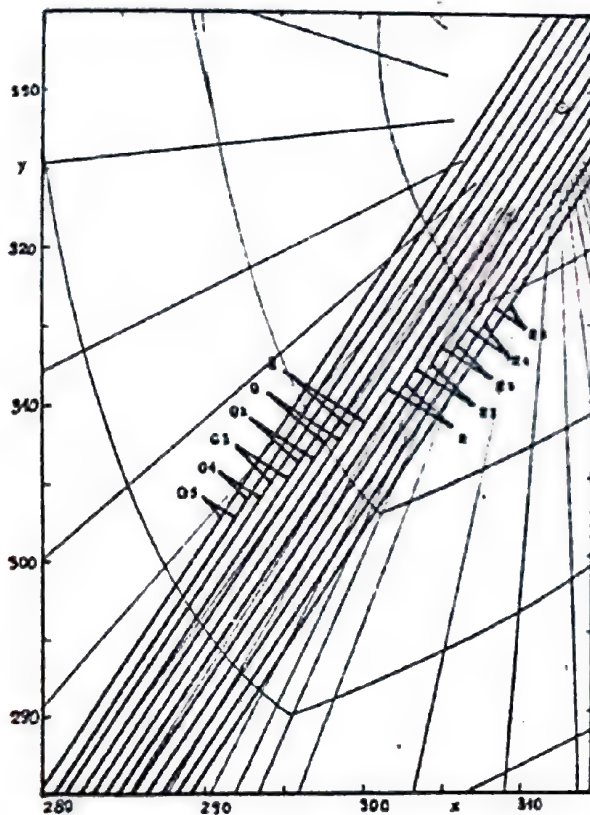


Fig. 9.15

În acest detaliu (fig. 9.15), sînt trasate domenii cu caracteristicile nuanțelor constante, așa cum corespund determinărilor. Pentru fiecare probă albă poate fi calculat N_u . Prin schimbarea parametrilor N_1, N_2, N_3 , pot fi schimbate atât înclinația, cît și distanța dintre dreptele trasate.

9.6 -Considerații practice la reproducerea gradu- lui de alb după o mostră

Problema centrală în folosirea substanțelor de nuanțare optică este obținerea unui sistem eliberat de efectele metamere.

În primul rând se propune precizie în realizarea unui grad de alb pe un substrat, identic cu cel al modelului.

Lumina fluorescentă și cea normală reflectată, sînt din punct de vedere fizic, aditive. Se consideră modelul și mostra tratată, separat iluminată, cu radiații ultraviolete și componente vizibile ale diferitelor surse de lumină (lumina zilei, lumina unui bec cu wolfram, lumină fluorescentă și sărurile lor)

Dacă distribuția spectrală a energiei radiațiilor ultraviolete este diferită pentru diferite lumini, eficiența fluorescenței modelului și a mostrei tratate trebuie măsurată de-a lungul întregii regiuni de radiații ultraviolete (300-400 m μ). Această cerință, combinată cu necesitatea identității tentei individuale a luminii fluorescente, implică, pentru toate scopurile practice, ca modelul și mostra tratată să aibă la bază același agent sau același amestec de agenți de nuanțare.

Dacă se consideră cuplul model - material, numai în lumină vizibilă, trebuie avut în vedere fenomenul atenuării albului, care reduce considerabil toleranța admisibilă a gradului de alb și a nuanței.

Etaple care trebuie parcurse în tratamentele cu agenți de nuanțare optică sînt următoarele:

- Determinarea prin analize a agentului sau a amestecului de agenți de nuanțare folosiți în model;

- Stabilirea cu aparatele de măsură, a gradului de alb al modelului;

- Tratarea cu agent de nuanțare optică a materialului

Pentru aplicare, agentul fluorescent trebuie ales funcție de gradul de alb dorit, nuanță, proprietăți de rezistență și ușurință de aplicare.

De asemenea, un rol important în alegerea agentului de nuanțare, alături de gradul de alb realizat și de stabilitatea acestuia, trebuie să-l aibă și siguranța că atenuarea optică a lui este minimă.

Capitolul 10 - FINISARI SUPERIOARE DE NESIFONABILIZARE, A MATERIALELOR CELULOZICE

Tratamentele la nesifonabilizare oferă posibilitatea obținerii unor articole din fibre celulozice și din amestecuri ale acestora cu fibre sintetice, care să prezinte rezistență la șifonare, capacitate de autonetezire după spălare, capacitate de revenire din șifonare în stare umedă și uscată, să prezinte stabilitate dimensională și de formă, permanența dungilor și pliseurilor, necesitând eforturi minime pentru întreginere.

Deci, acest gen de finisări îmbunătățește proprietățile de confort ale materialelor textile; ele au cunoscut în evoluția lor trei etape majore:

- etapa tratamentelor de „rezistență la șifonare” (antifroiss);
- etapa tratamentelor „spală-poartă” (wash and wear)
- etapa tratamentelor de „presare permanentă” (permanent press sau durable press)

10.1 - Proprietăți fizico-mecanice și de structură care intervin în procesele de șifonare și de revenire din șifonare

Complexitatea mecanismului de șifonare a țesăturilor din fibre celulozice naturale și artificiale implică foarte mulți factori și tratamentele destinate să reducă sau să elimine acest inconvenient, trebuie să țină seama și de structura și proprietățile fibrelor, precum și de corelația existentă între proprietățile tehnologice și caracteristicile structurale și modificarea acestora din urmă, în prezența agenților externi.

10.1.1 - Definirea șifonabilității materialelor

În cadrul proceselor de șifonare trebuiesc deosebite două noțiuni distincte:

- rezistența la șifonare;
- revenirea din șifonare.
- Rezistența la șifonare definește capacitatea materialelor textile de a se opune, într-o măsură mai mare sau mai mică, deformațiilor la care sînt supuse în timpul șifonării, iar
- revenirea din șifonare definește proprietatea, sau capacitatea materialelor care au suferit deformații, în special

prin îndoire, de a-și relua forma și aspectul inițial, după încetarea cauzelor care au provocat deformațiile. Această proprietate a materialelor textile de a reveni la forma inițială, după îndoire, mai poartă denumirea de negifonabilitate.

În general, sub aspectul revenirii din gîfonare, în ordine decrescîndă, fibrele se clasifică astfel: poliamide, lînă, poliester, mătase naturală, acetatul de celuloză, viscoza, bumbac, în ramie.

Din diagramele prezentate în figura 10.1 - conform studiului lui Meredith, reiese că revenirea elastică a diferitelor fibre scade cu sarcina aplicată și cu gradul de alungire.

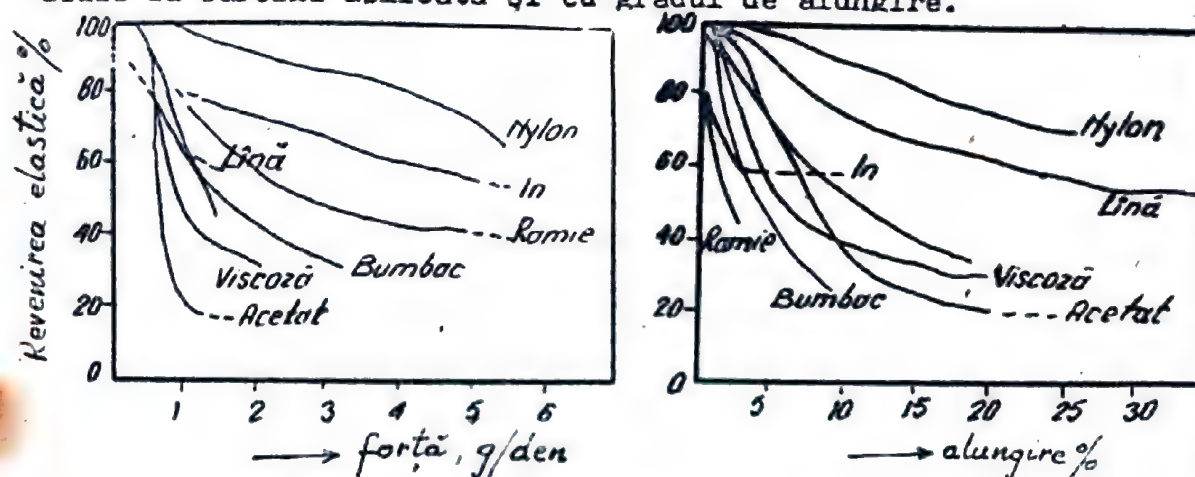


Fig. 10.1 - Revenirea elastică a fibrelor funcție de sarcină și de gradul de alungire.

În tabelul 10.1 sînt prezentate valorile revenirii elastice la tracțiune, pentru diferite fibre, la grade diferite de alungire:

Tabelul 10.1

Fibra	2% întindere	5% întindere
Bumbac	74	45
In	65	-
Ramie	52	-
Viscoză	82	52
Mătase acetat	94	73
Mătase naturală	92	70
Nylon	100	98
Lînă	99	89

Fibrele naturale și artificiale de natură celulozică prezintă slabe proprietăți de rezistență la gifonare și de revenire din gifonare.

Clasificarea fibrelor naturale și artificiale după capacitatea de gifonare prezintă o bună corelație între proporțiile de zone amorse și cristaline și comportarea la gifonare. Lina este mai amorfă de cât mătasea naturală (lina prezentând catene laterale), viscoza este mai amorfă de cât bumbacul, iar acesta, mai amorf de cât inul. Cu cât proporția de zone amorse este mai mare, cu atât fibra este mai puțin gifonabilă, observația fiind valabilă numai în domeniul fibrelor naturale.

În cadrul fibrelor artificiale, fibrele polinozice, cu domenii amorse mai reduse, prezintă o comportare la gifonare superioară, comparativ cu celofibra clasică, cu zone amorse mai numeroase.

O bună corelație se poate stabili între orientare și comportarea la gifonare. Astfel, în tabelul 10.2 sînt prezentate valorile birefrinței și ale unghiului mediu de orientare, pentru cîteva fibre celulozice naturale și artificiale, ca măsură a orientării și valorile capacității de relaxare (revenire elastică totală), după o alungire de 5%, timp de 30 secunde.

Tabelul 10.2.

Fibra	$B \cdot 10^{-3}$	α	Revenirea elastică (%)
Bumbac	46-54	24-30	57
In	60	5	-
Ramie	74	0	-
Fibră tip cord	41-43	11,5-17	50
Fibră polinozică	36-43	14-23	47
Viscoză clasică	36	28	36-44

În cadrul fibrelor naturale capacitatea de revenire din gifonare scade cu creșterea orientării, bumbacul fiind mai negifonabil de cât inul, iar acesta, mai puțin gifonabil de cât ramia; așezarea lanțurilor macromoleculare în spirală, sub un unghi de $24-30^\circ$, face ca bumbacul să prezinte o capacitate de relaxare superioară inului și ramiei.

La fibrele artificiale, în schimb, capacitatea de relaxare crește cu mărirea gradului de etirare, respectiv, gradul de orien-

tare a

feră d
decurg
influe
mea și
sorbți
Astfel
puțin
gifon
cardat

în gifo
nind m
fonabil
molecul
energi
hidroge
are cap
celuloz
nare,
poate
lîtăți

prin v
proces
rea sc

în mece

breilor,
atît me

licitat
lor.

tare al fibrelor.

Sifonabilitatea materialelor textile celulozice, în afară de structura lor moleculară și supramoleculară, din care decurg o serie de proprietăți fizico-mecanice deosebite, va fi influențată de structura, finețea și torsiunea firelor, lungimea și diametrul fibrei, contextura țesăturii, anizotropia sorbției vaporilor de apă, temperatură, etc.

Astfel, țesăturile din fire groase și puțin răsucite, sînt mai puțin sifonabile. Țesăturile cu flotări lungi sînt mai puțin sifonabile de cît țesăturile cu legătură pînză, cele din fire cardate, mai puțin sifonabile de cît cele din fire pieptănate.

Capacitatea de sorbție a apei este un factor important în sifonare, cu creșterea umidității atmosferice, fibrele devenind mai sifonabile. În prezența apei, plasticitatea și deci sifonabilitatea fibrelor celulozice crește ca urmare a fixării moleculelor de apă de grupele hidroxilice, ceea ce micșorează energia de interacțiune a grupelor hidroxilice prin legături de hidrogen, între lanțurile macromoleculare. Astfel, viscoza care are capacitatea de sorbție a apei mai mare de cît acetatul de celuloză este mai sifonabilă, devenind mult mai puțin din sifonare, pe măsura creșterii umidității. Capacitatea de sorbție nu poate fi însă folosită independent pentru aprecierea sifonabilității.

Sifonabilitatea se schimbă mult, pentru o fibră dată, prin variația temperaturii. Prin creșterea temperaturii, viteza proceselor de relaxare după deformații crește mult, iar sifonarea scade în mod corespunzător.

Ca proprietăți determinante ale fibrelor, care intervin în mecanismul proceselor de sifonare, se menționează:

- în rezistența la sifonare intervine rigiditatea fibrelor, rezistența opusă la deformații prin îndoire, fiind cu atît mai mare, cu cît fibrele sînt mai rigide;

- în procesele de revenire din sifonare intervin elasticitatea la tracțiune și la flexiune și flexibilitatea fibrelor.

10.2 - Mecanismul și teoria modernă a șifonării și revenirii din șifonare

Cînd un produs textil celulozic oarecare este supus acțiunii unei forțe exterioare deformatoare, așa cum se întîmplă în cazul șifonării, această forță este transferată asupra fibrelor componente. Măsura în care are loc acest transfer al forței deformatoare, depinde de geometria sistemului respectiv, însă modul în care reacționează materialul textil la aceste acțiuni deformatoare, depinde de comportarea fibrelor individuale.

Elementele de structură ale fibrei, macromoleculele, cristalitele, fibrilele sînt supuse acțiunii diferitelor forțe interne (legături covalente, forțe Van der Waals, legături de hidrogen), care determină coeziunea acestora, forma definitivă a fibrei fiind în acea poziție în care toate aceste elemente interne se echilibrează.

După cum se știe, entropia S a unui sistem este determinată de posibilitatea termodinamică W a stării lui, adică de numărul microstărilor prin care poate fi realizată macrostarea respectivă:

$$S = k \ln W,$$

unde K este constanta lui Boltzman.

Probabilitatea termodinamică a stării întinse a catenelor macromoleculare este inferioară față de aceea a stării încolăcite. Starea întinsă, respectiv zig.zag, pe care o au moleculele filiforme se datorește forțelor intermoleculare, care împreună cu gradul ridicat al asimetriei macromoleculare, contribuie practic timp foarte îndelungat, la menținerea acestei stări.

Pentru o stare dată, în lipsa unei forțe deformatoare exterioare, macromoleculele celulozice vor adopta microstările cu posibilitățile termodinamice cele mai ridicate, caracterizate prin entropie maximă, echilibrîndu-se toate forțele interne. Cînd unui astfel de sistem dintr-o stare dată se va aplica o forță exterioară, echilibrul inițial va fi deranjat. Unele legături sînt rupte, elementele de structură ale fibrelor se orientează în direcția de acțiune a forțelor deformatoare și de regulă, se deplasează din poziția lor inițială și pot forma noi legături, în noua poziție pe care o ocupă, dacă aceasta

este favorabilă formării unor astfel de legături. Aceste procese continuă sub acțiunea forțelor deformatoare, până când fibra se rupe, sau se formează o nouă stare, în care forțele care acționează asupra fibrei se echilibrează reciproc. Sub acțiunea forțelor deformatoare, gradul de asimetrie al macromoleculelor crește, ele fiind îndepărtate și mai mult de starea încolăcită, cu posibilitate termodinamică și entropie, maximă. Forțele exterioare deformatoare, care au fost aplicate fibrei, fac parte integrantă din noua stare de echilibru care ia naștere și, atunci când ele încetează a mai acționa, echilibrul stabilit este din nou deranjat.

Deoarece tensiunile care au acționat asupra legăturilor interne încetează, aceste forțe de legătură vor căuta să readucă sistemul la o altă configurație, corespunzătoare unei noi stări de echilibru, cu o posibilitate termodinamică și entropie mai mari. Configurația fibrei în această stare nouă de echilibru, va fi mai apropiată sau mai îndepărtată de starea inițială, înainte de a interveni forța deformatoare. Cu cât această stare finală de echilibru este mai apropiată față de starea inițială, cu atât revenirea din gîfonare este mai bună, materialul textil este mai neîfonabil.

Materialele textile celulozice, supuse unor forțe exterioare deformatoare, vor suferi deformații care depind de natura (întindere, îndoire), intensitatea, durata acțiunii forțelor, ca și de condițiile mediului ambiant, respectiv umiditatea, temperatura, etc.

Dacă intensitatea forței deformatoare se află sub limita de elasticitate se produc doar deformații elastice, reversibile. Depășind limita de elasticitate, materialul suferă și deformații plastice, ireversibile.

Deformația unui material textil celulozic, la flexiune și la întindere, poate fi considerată ca fiind constituită din următoarele trei componente:

- deformația elastică imediată (ϵ_1);
- deformația reversibilă cu recuperare elastică întârziată (ϵ_2);
- deformație plastică (ϵ_3).

Deformația totală este: $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$, sau:

$$D_T = D_1 + D_2(1 - e^{-\lambda t}) + D_3 t$$

în care: λ = o constantă caracteristică a fibrei;
 t = timpul de acționare a forței.

În figura 10.2 este redată desfășurarea procesului de deformare și revenire din deformare a unui material elastoplastic, supus unei tensiuni constante σ , în perioada $t_1 - t_2$.

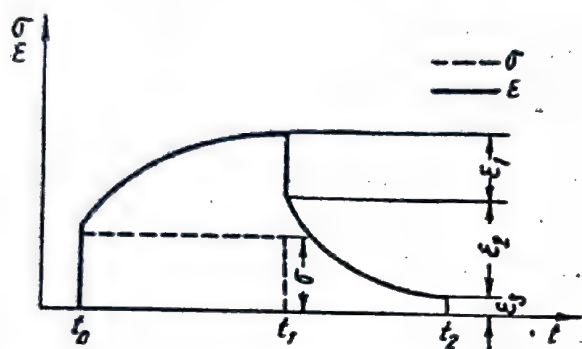


Fig. 10.2 - Curbele $\varepsilon_T = f(t)$, la un material elastoplastic

După cum rezultă din această figură, în momentul în care începe să acționeze forța (timpul t_0), materialul suferă o deformare elastică instantanee (imediată). După aceasta, odată cu prelungirea timpului de acționare a forței, adică în perioada de timp $t_1 - t_0$, deformarea crește. În acest timp iau naștere deformări elastice cu recuperare întârziată și deformări plastice remanente. După încetarea forței (timpul t_1), revenirea la dimensiunile inițiale se desfășoară în două etape: deformarea elastică instantanee dispăre odată cu încetarea acțiunii forței, iar deformarea încetinită dispăre treptat. În funcție de timpul de revenire t_2 , se poate determina deformarea plastică remanentă.

10.2.1 - Deformarea elastică imediată

Ea dispăre complet cu suprimarea forței care a provocat-o. Sub acțiunea unei forțe exterioare slabe, catenele macromoleculare celulozice pot fi ușor deformate, fără schimbarea structurii lor interne, sau a pozițiilor lor relative. Se presupune că deformarea elastică totală este o consecință a „alungirii” legăturilor interatomice dintre molecule, a modificării

unghiurilor de valență și a alungirii legăturilor intermoleculare de hidrogen, van der Waals etc. Valoarea alungirii legăturilor intermoleculare este de 15-20%. În timpul deformăției elastice imediate, numai cîmpul intramolecular va fi deranjat. (distanțele interatomice și unghiurile de valență). În acest caz substanța va absorbi o cantitate de energie potențială care va provoca tensiuni interne, pentru echilibrarea forței exterioare. Cînd acete forțe dispar, tensiunile interne vor interveni ca forțe ce vor readuce moleculele la starea lor inițială.

Recuperarea elastică instantanee a formei sau a dimensiunilor datorită elasticității adevărate sau ideale, constituie partea cea mai importantă din recuperarea totală, care rămîne totuși destul de slabă pentru fibrele celulozice. Dacă ea ar fi 100%, ar rezulta o rigiditate și fragilitate a materialului textil, în detrimentul rezistențelor sale fizico-mecanice: rezistența la tracțiune, la sfîșiere și abraziune.

10.2.2 - Deformația reversibilă cu recuperare elastică întîrziată

Tensiunile interne produse prin absorbție de energie potențială și care reduc materialul la poziția inițială, nu încetează brusc. Aceste tensiuni se exercită mai întîi asupra legăturilor atomice, mai scurte, de-a lungul macromoleculelor și apoi asupra legăturilor intermoleculare. Suprimarea forței exterioare anulează în primul rînd tensiunile interatomice, însă legăturile intermoleculare, nu se anulează instantaneu. Din cauza zonelor amorfe, în care dispunerea macromoleculelor nu este regulată, iar legăturile intermoleculare sînt variabile tensiunile se mențin și nu dispar de cît cu timpul. Viteza de relaxare sau de anulare a tensiunilor intermoleculare crește repede cu temperatura, deoarece în acest caz restabilirea echilibrului se realizează prin mișcarea termică a părților de atene macromoleculare și a macromoleculelor.

10.2.3 - Deformația plastică

Deformația plastică este ireversibilă și se produce prin alunecarea catenelor macromoleculare, unele în raport cu altele și stabilirea lor în noile poziții. Partea din forța absorbită prin deformare este transformată în căldură care se pierde în mediu ambiant, astfel încît tensiunile interne, energia necesară pentru revenirea la starea inițială, vor lipsi.

La gîfonarea prin îndoire se produce doar o ușoară tindere, care nu afectează de cît macromoleculele din zonele amorfe, coeziunea dintre zonele cristaline fiind mult prea mare pentru ca ele să poată aluneca unele în raport cu altele.

Se consideră că cele trei tipuri de deformății au loc într-un sistem mixt, cristalin și amorf, care comportă o parte ce reacționează în mod elastic și una ce se deformează plastic și care posedă proprietatea de a fixa cel puțin parțial acțiunea forței exterioare, sub forma tensiunilor interne reversibile. Un asemenea sistem trebuie să posede următoarele trei elemente structurale:

- domenii flexibile, dar elastice, care fac posibilă deformarea;
- domenii fixe, cu rigiditate internă, în care domeniile flexibile sînt puternic ancorate și unde tensiunile interne pot să se producă sub influența unei forțe deformatoare;
- o rețea de legături labile, capabile să mențină momentan, schimbările de formă și tensiune.

Particularizînd la fibrele celulozice, zonele cristaline joacă rolul elementelor fixe și rigide, în timp ce rețeaua flexibilă și elastică este formată din catene moleculare, situate între cristalite, într-un mod mai mult sau mai puțin regulat (zone amorfe). Cum în macromoleculele din zonele cristaline atomii ocupă poziții imuabile, unii în raport cu alții, ele au posibilitatea să înmagazineze energie potențială și în consecință o posibilitate pentru elasticitatea adevărată, datorită tensiunilor interne. Aceste tensiuni sînt menținute de rețeaua de legături labile, care în fibrele celulozice sînt constituite din legături de hidrogen. Stabilitatea acestor legături transversale în regiunile amorfe și dezordonate este foarte variabilă, ea depinde de distanța dintre grupele hidroxilice vecine, de prezența corpurilor care frînează mobilitatea atomilor și repartiția segmentelor rigide și suple. Intensitatea acestor legături variază de asemenea cu regularitatea lor de repartiție și cu temperatura. Forțele secundare variabile și mai reduse din zonele amorfe, permit alunecarea unor părți de catene, sau chiar a catenelor macromoleculare unele în raport cu altele, dînd naștere la deformății plastice ireversibile.

10.3 - Principiile fundamentale și concepțiile privind realizarea negifonabilității materialelor celulozice

Principiul fundamental care stă la baza tuturor materialelor din fibre celulozice constă în diminuarea plasticității și creșterea elasticității, prin stabilizarea structurii fibrelor, legând unele de altele elementele care au tendința să alunece când sînt supuse unor forțe deformatoare.

Acest lucru se realizează prin legarea mutuală a elementelor care au tendința să alunece unele în raport cu altele.

Mijloacele prin care se realizează acest principiu constau, fie în umplerea spațiilor libere și a porilor existenți în fibre cu un corp solid elastic, fie prin reticulare, legând catenele macromoleculare celulozice, prin punți transversale covalente.

În ambele cazuri se diminuează libertatea de mișcare a macromoleculelor, crește rezistența la deformării plastice și puterea de revenire la starea inițială (elasticitatea)

Aplicațiile practice folosite, actualmente se bazează pe una din următoarele trei metode:

- Tratarea în condiții adecvate și controlate cu rășini sintetice condensate „în situ” în interiorul fibrelor;

- Reacția de condensare a unor agenți chimici cu celuloza;

- Reacția chimică a unor agenți chimici care posedă două sau trei grupe reactive și capabile de a introduce între catenele macromoleculare celulozice, punți transversale covalente.

Procedeele de tratare negifonabilă a materialelor din fibre celulozice s-au bazat mult timp pe principiile folosirii unor produse cu o tendință pronunțată de a forma structuri macromoleculare tridimensionale, chiar în absența unui suport textil. Pornind de la această constatare s-a emis ipoteza că efectul de reducere a gifonabilității, s-ar datora unei depunerii de rășină sintetică cu structura tridimensională, în interiorul fibrelor. Această teză a fost abandonată și înlocuită cu ipoteza legăturilor transversale în urma constatării că anumite produse cu tendințe pronunțată de a forma rășini tridimensionale în fibre, nu duc la nici un efect de negifonabilizare, în schimb altele, care sînt incapabile de a forma polimeri tridimensionali, duc la proprietăți negifonabile excelente.

Teoria reticulării a fost imaginată pentru prima dată de Keunier la reacția celulozei cu formaldehidă, cu formarea de punți metilenice. Această teorie a fost lărgită pe baza lucrărilor lui Cameron și Morton care demonstrează că toți reactivii care au ca efect creșterea negifonabilității sînt di sau poli-funcționali, capabili de a forma legături transversale cu celuloza. Concluziile lor au fost stabilite pe baza scăderii imbi-bării cu apă și a solubilității unor egantioane de mătase vegetală, tratate cu rășini ureo-formaldehidice sau precondensate de melamină-formaldehidă sau cu formaldehidă sau glioxal.

În favoarea legăturilor transversale pledează și rezultatele lui Steele și Giddinge, care au găsit că dimetilolureea mărește unghiul de revenire din șifonare într-un mod mult mai pronunțat decît monometilol ureea. Același fenomen se observă la compuşii de cicloetilenuree: dimetilol etilenureea conferă țesăturilor din fibre celulozice un pronunțat caracter de negifonabilitate, pe cînd produsul similar, cu caracter monofuncțional, N-metil N'-metilol etilenureea conferă un caracter negifonabil cu totul neînsemnat.

Foarte multe produse folosite la tratarea materialelor din fibre celulozice au proprietatea de a forma dimeri și trimeri, prin reacție cu ele înșile. Acești compuşii cu grad de polimerizare mai ridicat pot intra în constituția legăturilor transversale formate între macromoleculele celulozei. Lungimea punților transversale are o importanță deosebită asupra efectului final al tratamentului de negifonabilizare aplicat.

Polimerii formați în condițiile de mai sus contribuie la îmbunătățirea proprietăților elastice ale fibrelor, însă formarea de polimeri în fibră, fără formarea de legături transversale covalente, contribuie într-o măsură cu totul neînsemnată la modificarea elasticității fibrei, așa cum au arătat lucrări efectuate pe fibre de bumbac acetilate.

Uneori se acordă o importanță deosebită legăturilor de hidrogen în explicarea realizării efectului de negifonabilizare. Astfel, J. Marsh, fără a exclude posibilitatea reacției aminoaldehidelor cu celuloza, prin formarea de legături covalente, arată că nu este necesar ca negifonabilitatea să fie atribuită existenței unei reacții chimice între celuloză și rășină, căci legăturile de hidrogen și formarea unei rețele împalitate și

elastice între catenele macromoleculare sînt suficiente pentru explicarea efectului final negifonabil obținut.

În realizarea efectului de negifonabilizare concurează acțiunea combinată:

- a legăturilor de hidrogen existente în mod normal între atenele macromoleculare adiacente ale celulozei și a celor formate prin acțiunea căldurii în timpul condensării;
- a legăturilor de hidrogen care se pot stabili între rășina tridimensională și grupele hidroxilice ale celulozei;
- a unei depuneri de polimeri tridimensionali în zonele mai accesibile ale fibrei, care contribuie și ea la stabilizarea structurii ei.

Alte lucrări consemnează și posibilitatea formării de legături covalente între rășina tridimensională depusă și celuloză. În baza datelor experimentale se poate afirma că la produsele clasice pe bază de derivați de uree sau melamină și aldehidă formică, caracterizate printr-o pronunțată tendință de autopolimerizare, respectiv autopolicondensare, nu este exclusă posibilitatea legării polimerilor formați în fibră, cu grupele funcționale ale celulozei, prin legături covalente.

Rășinile reactante pe bază de cicloetilenuree sau alte produse similare ocupă o poziție de mijloc. Se consideră că efectele obținute prin tratarea acestor produse se bazează pe tratarea cu aceste produse se bazează pe formarea de legături transversale între macromoleculele celulozei. Paralel cu aceasta are loc și o oarecare autopolicondensare în formarea de compuși lineari, care intră în structura legăturilor transversale.

La reticulanții folosiți la tratarea negifonabilă a materialelor din fibre celulozice se consideră că fenomenele de autopolimerizare sînt cu totul neglijabile din punct de vedere practic, deși în principiu la unii, nu este exclusă și o oarecare tendință de formare a unor compuși cu greutate mai mare.

Dificultățile în stabilirea unei teorii valabile și definitive constau printre altele în complexitatea materiei, în faza amorfă care se pretează la analiză puțin, în numărul și diversitatea agenților de finisare, la accesibilitatea neuniformă a acestora în structura fibrelor, în caracterul heterogen al reacțiilor și în semimposibilitatea de a situa, cu mijloace actuale, localizarea exactă în edificiul fibros a reacțiilor.

10.4 - Consideratii privind localizarea in structura fibrelor a reactiilor care se produc in timpul tratamentelor de nesifonabilizare

Fibrele celulozice naturale și artificiale prezintă o serie de diferențieri structurale care se reflectă în starea mai mult sau mai puțin ordonată a structurii fibrilare, de care depind variațiile locale a ordinii laterale și prin aceasta aranjarea și densitatea de împachetare a materialului celulozic, la scară supramoleculară. Omogenitatea unui tratament de nesifonabilizare și prin aceasta însăși proprietățile conferite articolelor tratate depind de regularitatea de repartiție a agenților de finisare în fibră și de la o fibră la alta. Sub acest aspect al localizării reacțiilor care se produc în timpul tratamentelor de nesifonabilizare interesează în primul rând accesibilitatea și reactivitatea fibrelor celulozice la diferite nivele structurale.

Localizarea reacțiilor în edificiul structural al unei și aceleiași fibre va depinde de o serie de factori, cum ar fi natura agentului de tratare (mărimea moleculei, stabilitatea agentului de tratare) condițiile de aplicare (concentrația, temperatura, durată), starea fibrei (umflată sau neumflată).

Dacă ne referim la unitatea structurală elementară a macromoleculei de celuloză, opiniile cercetătorilor sînt diferite, în ceea ce privește reactivitatea și accesibilitatea celor trei grupări hidroxilice libere. După unele teze, hidroxizii secundari de la C_2 și C_3 sînt mai reactivi, iar altele susțin că hidroxilii secundari de la C_6 sînt cei ce participă în reacțiile chimice. Datele experimentale apărute în literatura de specialitate în ultimul timp, nu sînt concludente, dar tind să demonstreze valabilitatea ultimei ipoteze, în mai mare măsură. Cîteva exemplificări sînt edificatoare în acest sens.

Se consideră că accesibilitatea selectivă rezultă din prezentările selective ale unor grupe hidroxil la suprafața unităților microstructurale ale celulozei, iar acestea la rîndul lor, sînt interpretate a reflecții ale naturii și gradului de ordine în interiorul unităților microstructurale.

Concluziile privind accesibilitatea selectivă a celor trei grupe hidroxilice au fost stabilite pe baza rezultatelor obținute prin acțiunea hidroxidului de sodiu de concentrație

variabilă, asupra bumbacului și hidrocelulozei (tabelul 10.3)
Tabelul 10.3

	Accesibilitatea relativă în:			
	NaOH 1N		NaOH 4N	
	$\frac{/\text{OH}_6/}{/\text{OH}_2/}$	$\frac{/\text{OH}_3/}{/\text{OH}_2/}$	$\frac{/\text{OH}_6/}{/\text{OH}_2/}$	$\frac{/\text{OH}_3/}{/\text{OH}_2/}$
Bumbac - celuloză I	0,74-0,73	0,35-0,28	1,01	0,34
Bumbac-celuloză II	0,61-0,56	0,61-0,64	0,49	0,64
Hidroceluloză	0,64-0,56	0,32-0,30	0,70	0,51

În cazul tratării fibrelor celulozice cu formaldehidă, la reticulare participă în primul rând grupele hidroxil din poziția C_6 , a unității anhidroglucozidice, raportul participării celor trei grupe hidroxilice $C_2:C_3:C_6$ fiind de 0,1:0,1:1,0. În anumite condiții tinzând spre un raport limită 0,2:0,2:1,0.

La tratarea bumbacului cu produse pe bază de trimetilolmelamină și trimetilolmelamină metilată (trimetoximetilmelamina) distribuția volumului de reacție la cei trei hidroxili ai unității uscat sau umed, de gradul de substituție, care la rândul său este funcție de stabilitatea produsului în mediu acid. Tabelul 10.4 prezintă tocmai gradul de substituție a hidroxililor, în bumbacul tratat cu cele două produse:

Tabelul 10.4

Rășină	Condensare	Grad de substituție (DS), la		
		Hidroxilii primari (C_6)	Hidroxilii secundari (C_2+C_3)	Gradul de substituție total.
Trimetilol-melamină	umedă	0,025	0,016	0,041
Trimetilol-melamină	uscată	0,073	0,085	0,158
Trimetilol-melamină metilată	uscată	0,090	0,208	0,298

Se observă că volumul reacției este mult mai mare în cazul condensării rășinii la temperatură înaltă, de cât în cazul condensării umede. Deosebirea substanțială în gradul de substi-

tuție între cele două materiale condensate în stare uscată, ($DS = 0,16$, respectiv $DS = 0,30$) se atribuie faptului că trimetoximetilmelamina este mai stabilă în condiții acide și pătrunde mai bine în zonele accesibile ale celulozei, de cât trimetilmelamina nesubstituită, care formează particole coloidale, în mediu acid, mult prea mari pentru a pătrunde în fibră. Datele de mai sus relevă faptul că la un grad de substituție scăzut (cazul condensării umede), volumul maxim al reacției este la C_6 . Distribuția volumului reacției între hidroxilii secundari (C_2) și (C_3) nu este dată, dar se afirmă că hidroxilul de la C_3 este cel mai puțin reactiv. Din această cauză se consideră că la gradul de substituție $DS = 0 - 158$, reacția se desfășoară preferențial la hidroxilul C_6 . Astfel, ordinea, aparentă a reacției rășinilor cu hidroxilii celulozei, sugerată de aceste date este $C_6 > C_2 > C_3$, la grade de substituție mici, în timp ce la grade de substituție mari, ordinea este $C_2 > C_6 > C_3$.

Gonzales și Benerito arată că la tratarea celulozei cu compuși de cicloetilenuree, dintre aceștia, dimetilol-dihidroxi etilen ureea preferă reacția cu grupele hidroxilice secundare, în schimb ce dimetilol etilen ureea, cu grupele hidroxilice primare.

În edificiul structural al fibrelor celulozice, macromoleculele formate din unitățile anhidro-D-glucozidice, există sub formă fibrilară. Mai multe fibrile elementare se compactizează pentru a forma microfibrile. Soluțiile apoase pot să pătrundă în microfibrile, aglomerându-se între fibrilele elementare cristaline și se admite că agenții reactivi, care nu au o mărime a moleculei mare, aplicate din apă, atât în cazul reticulării uscate cât și umede, pătrund în domeniile care înconjoară microfibrilele elementare, unde reacționează cu grupele hidroxilice ale lanțurilor macromoleculare.

Ca reacție model pentru evidențierea locurilor de reacție s-a ales reacția bumbacului cu N-metilol cloracetamidă, pentru starea uscată a fibrei, sau cu clorură de cloracetil, pentru starea umflată a fibrei. Bumbacul astfel modificat a fost tratat cu iodură de potasiu. Reacțiile care au loc sînt prezentate în continuare.

- La tratarea cu N- metilol cloracetamidă:

fi cele cu accesibilitate mare (zona N și C), sau mijlocie (zona B), zonele A fiind afectate în măsură cât mai mică.

La fibrele artificiale hidrat celulozice, deosebirile structurale, datorate mecanismului lor de formare, dintre care structura neuniformă în secțiune transversală are o influență deosebită în repartiția reacțiilor agenților de finisare negifonabilă.

Astfel, în cazul fibrelor celulozice artificiale clasice, admitând structura „miez-invelis”, inveligul posedă un grad mai ridicat de orientare uniaxială, de cât miezul, dar gradul de orientare laterală este mai redus de cât în miez. Orientarea laterală fiind mai redusă în invelis, va exista un număr mai ridicat de grupe hidrofile hidroxilice accesibile. În schimb, capacitatea de umflare a inveligului este considerată ca fiind mai redusă de cât în miez, datorită zonelor amorfe mai mici, comparativ cu cele de miez.

Considerând aceste două caracteristici structurale, se poate afirma, că în funcție de condițiile specifice de tratare negifonabilă, localizarea volumului maxim al reacțiilor va avea loc în acele zone (miez sau invelis), în care caracteristicile mai sus amintite se vor pune mai mult în valoare și vor fi mai favorabile reacțiilor, în timpul tratamentelor de negifonabilizare

Până aici s-a arătat pe scurt modul în care ar putea influența structura fibrei, localizarea reacțiilor în finisarea negifonabilă, cum însă scopul final al oricărui tratament negifonabil este de regulă îmbunătățirea proprietăților de negifonare a materialelor textile finisate, de regulă țesături, se pune problema modului de repartiție și localizarea agenților de finisare în aceste sisteme geometrice complexe, la baza comportării cărora vor sta firele, respectiv fibrele.

Este evident însă, că rezultatele obținute pe fibre individuale nu pot fi transpuse în totalitate fibrelor din fire și nici cele obținute pe fire individuale nu pot fi transpuse la țesături, din cauza numărului mare de factori care intervin.

Astfel, localizarea agenților de finisare pentru condiții constante de aplicare, va depinde de finețea firelor, finețea fibrelor componente, torsiunea firului, desimea și contextura țesăturii, gradul de acoperire etc.

Dacă ne referim la agenții de finisare, la catalizatorul folo-

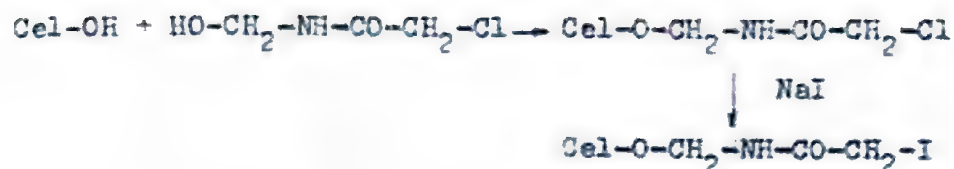
genților de reacție în locurile care prezintă o diferențiere mai pronunțată în fibrile și o accesibilitate mai ridicată. Pătrunderea agenților de tratare pînă la nivelul fibrilelor elementare nu este valabilă pentru toți agenții de finisare. Astfel, s-a observat că moleculele din dimetiloluree aplicate în tratamentele de neșifonabilizare, nu pătrund de cît pînă la nivelul lamelelor.

S-a emis ipoteza că localizarea, repartizarea legăturilor transversale care se formează în fibră, în procesul de tratare este dependentă de starea fibrei, uscată sau umflată, în momentul formării acestor legături.

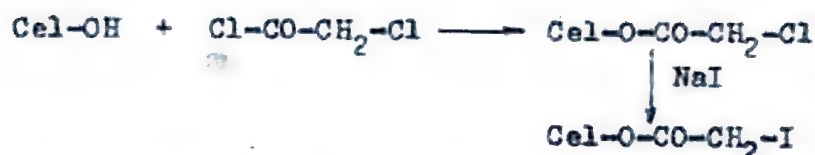
În procesele obișnuite de tratare, materialul textil uscat în prealabil, este impregnat, din nou uscat și supus unui tratament termic. S-a observat că în timpul uscării, soluția cu care a fost îmbibată fibra difuzează din zonele cu un grad mai ridicat de ordonare a structurii, către zonele mai dezordonate și ca atare se admite că legăturile transversale se formează în primul rînd, în zonele cele mai dezordonate - amorfе. În cazul tratării în stare udă și umflată, legăturile transversale vor fi situate în zonele cu un grad de ordonare mediu. În aceste condiții, în zonele amorfе, complet dezordonate, distanțele între macromolecule sînt atît de mari, încît moleculele produselor de tratare sînt prea scurte pentru a putea forma legături transversale. Modificarea intensității benzii de absorbție în radiații infraroșii, de la 900 cm^{-1} , care corespunde zonelor mai puțin ordonate din fibrele celulozice, indică aceste zone, drept principalele locuri pentru reacțiile care au loc în timpul tratamentelor de neșifonabilizare.

În localizarea și repartizarea agenților de finisare neșifonabilă, trebuie ținut seama și de unele aspecte de structură morfologică a fibrelor celulozice. Astfel, după teoria structurii bilaterale a bumbacului, elaborată de Kassenbeck, în perețele secundar tipurile de asociații fibrilare se modifică conform schimbărilor în densitatea de împachetare.

Este clar că aceste diferențieri de accesibilitate date în ultimă instanță de gradele diferite de împachetare a elementelor structurale se vor răsfrînge asupra localizării reacțiilor de reticulare din timpul tratamentelor de neșifonabilizare, și este de presupus că zonele cu volum maxim al reacțiilor, vor



- La tratarea cu clorură de cloracetil:



După introducerea în structura fibrei modificate cu unul din produsele de mai sus, a elementului iod cu o capacitate mare de dispersare a electronilor și după o scindare mecanică a materialului fibros, s-au obținut la microscopul electronic imagini cu benzi de structură, a căror grosime corespunde lățimii fibrilelor elementare.

În figura 10.3 este redată o astfel de imagine, a bumbacului modificat cu N-metilol cloracetamidă, în care porțiunile negre, care evoluează de-a lungul sensului fibrei indică domenii de densitate ridicată de reacție, iar benzile mai deschise dintre ele corespund fibrilelor elementare inaccesibile.



Fig. 10.3 - Imaginea la microscopul electronic a bumbacului modificat cu N-metilol cloracetamidă, după tratare cu NaI.

Pe lângă această înglobare, relativ uniformă, în cadrul aceleiași preparat s-au observat aglomerări preferențiale a a-

sit și la condițiile de aplicare și acestea vor influența localizarea reacțiilor printr-o întreagă serie de factori, ca: mărimea moleculelor, stabilitatea produselor, regimul termic de uscare care este legat de fenomenele de difuzie și migrare în materialul textil, condițiile de condensare (în stare uscată sau umedă).

Rezultă că procesul de tratare nefonabilă a unei țesături se desfășoară sub influența combinată a unui complex de factori și cum este de așteptat, localizarea și repartiția agenților de finisare în fibre, fire, țesături, nu va fi uniformă, fapt dovedit de altfel, printr-un mare număr de studii apărute în literatura de specialitate.

Deosebit de interesante sînt în acest sens și studiile efectuate de I.C.T. pentru tratarea unei țesături de bumbac cu o rășină uree-formaldehidică.

În cadrul unui fir de bumbac extras din această țesătură, s-au găsit fibre neretificate, parțial retificate și retificate, așa cum arată imaginile din figurile 10.4, 10.5 și 10.6, obținute la microscopul electronic.

Mai mult, s-a putut demonstra că fibre din același fir, infinit de apropiate unele de altele au fost retificate în mod diferit, fapt deosebit de bine evidențiat de imaginea din figura 11.7. Aceleași rezultate s-au obținut folosind ca agent de finisare dimetilol-dihidroxi etilen ureea, aplicat prin procedeul de tratare nefonabilă la umed.



Fig. 10.4 - Secțiune într-o fibră de bumbac tratată cu rășină ureo-formaldehidică și nerețicată. Microscopie electronică, mărire x 1200.

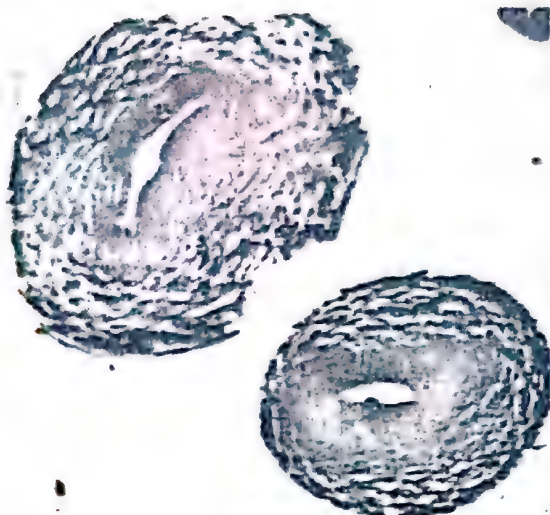


Fig. 10.5 - Secțiune printr-o fibră de bumbac tratată cu rășină ureo-formaldehidică și parțial reticulată.



Fig. 10.6 - Secțiune într-o fibră de bumbac tratată cu rășină ureo-formaldehidică total reticulată.

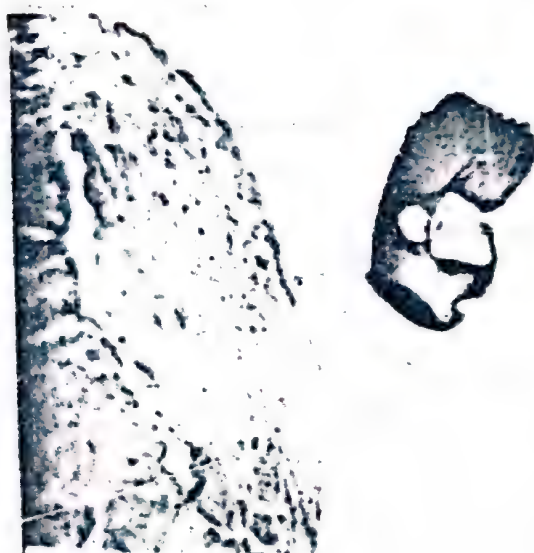


Fig. 10.7 - Secțiune în fibre de bumbac infinit apropiate, reticulate diferit, în urma tratării cu rășină ureo-formaldehidică.

Reticularea fibrelor poate fi:

- uniformă, în toată secțiunea transversală;
- localizată în straturile exterioare ale secțiunii transversale;
- localizată în straturile interioare ale secțiunii transversale.

Punctele de vedere ale cercetătorilor sînt destul de diferite, în ceea ce privește influența reticulării în zonele mai sus amintite, asupra relației dintre proprietățile de negifonabilizare și caracteristicile fizico-mecanice.

Astfel, după cercetările lui Kato, dacă rășina este localizată numai în straturile exterioare ale secțiunii transversale ale fibrei, revenirea din gifonare este mai bună de cît în cazul unei distribuții uniforme în toată secțiunea.

Valko, la rîndul lui, demonstrează că prezența rășinii în straturile exterioare influențează favorabil relația dintre revenirea din gifonare și rezistența la tracțiune, iar într-o cercetare mai recentă, Willard Tesoro și Valko arată că deplasînd agenții de reticulare de pe suprafața fibrei și reticulînd „miezul”, are loc o îmbunătățire apreciabilă a rezistenței la abraziune.

Alte cercetări, sintetizînd procesele de migrare și de difuzie, din timpul tratamentelor de negifonabilizare, demonstrează că o distribuție neuniformă a rășinii în fibre și deci și în fire și țesături, au efecte negative asupra proprietăților de revenire din gifonare și constituie și dezavantaje asupra proprietăților fizico-mecanice.

Problema localizării și distribuției agenților de tratare negifonabilă în structura fibrelor celulozice este departe de a fi pe deplin clarificată, iar datele privind modul în care diferiți parametri ai procesului de tratare influențează această distribuție, sînt relativ puține și de multe ori contradictorii.

Un pas important în îmbunătățirea proceselor de tratare negifonabilă, a relațiilor dintre proprietățile de negifonabilizare și indicii fizico-mecanici se poate realiza tocmai prin cunoașterea aprofundată a acestor fenomene și dirijarea lor și a rețaiilor de reticulare, în sensul obținerii efectelor optime.

10.5 - Produse de tratare negifonabilă

În prezent există o multitudine de produse chimice destinate tratării negifonabile a materialelor din fibre celulozice și din amestecurile acestora cu fibre artificiale și sintetice.

Un produs de tratare negifonabilă trebuie să satisfacă următoarele condiții:

- efecte negifonabile cât mai ridicate;
- reticulare controlată;
- stabilitatea apretului la clor;
- stabilitatea apretului la hidroliză;
- influență nulă asupra vopsirilor;
- rentabilitate și metode de aplicare simple.

Până în prezent nu s-a reușit să se obțină un produs care să satisfacă toate condițiile pe care trebuie să le posedă pentru tratare negifonabilă. Dintre cele existente, cel mai mult s-au impus produsele pe bază de 2-imidazolidonă (1,3 diizo ciclopentan-2 onă), fiind folosite aproape în exclusivitate pentru procedeele de tratare permanent-press.

10.5.1. - Clasificarea produselor de tratare negifonabilă

Din punct de vedere istoric, bazat pe dezvoltarea cronologică a tratamentelor de negifonabilizare, produsele utilizate se pot împărți în trei clase: rășini termorigide, rășini termoreactive și produse liniare sau reactanți.

Funcție de structura chimică a produselor, clasificarea se poate stabili ținând cont de prezența sau absența azotului din moleculelor, în:

- A. - produse cu conținut de azot în moleculă;
- B. - produse fără azot în moleculă.
- A. - Produse cu conținut de azot în moleculă:
 - 1. compuși ureo-formaldehidici { simpli
modificați
 - 2. compuși melamino-formaldehidici { simpli
modificați

3. răgini ciclice reactive pe bază de uree modificată
- | | | |
|--|---|--------------------------|
| | { | derivați de etilenuree |
| | | derivați de acetilenuree |
| | | derivați de propilenuree |
| | | derivați de triazonă |
4. compuși derivați de etilen-imine;
5. compuși derivați de carbamați și dicarbamați.

B. Produse fără azot în moleculă:

1. aldehide;
2. acetali;
3. policlormetileteri;
4. clorhidrine;
5. compuși cu grupe oxiranice;
6. compuși sulfonici simetrici și asimetrice;
7. compuși sulfonium-betaine.

Există și o clasificare tehnologică, care ține seama de starea fibrelor în timpul reticulării sau condensării, stare care poate fi: uscată, umedă și udă.

- 1 - Produse utilizate la reticularea în stare uscată:
Combinatii dimetilolice, respectiv dialcoximetilice

de:

- uree;
 - diamide ale acizilor alcandicarboxilici;
 - alcandiol-diuretan;
 - amide ale acizilor carboxilici;
 - carbamați;
 - melamină;
 - uree ciclică cu cinci și șase atomi în ciclu.
- 2 - Produse utilizate la reticularea în stare umedă:
- uree ciclică metilolată, cu 5 sau 6 atomi în ci-

clu;

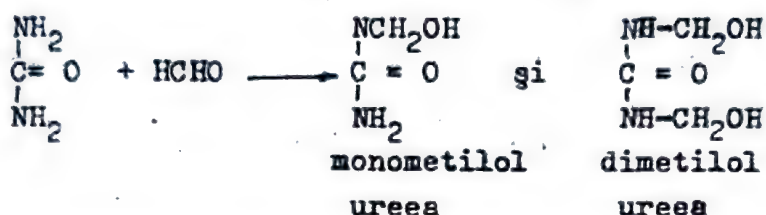
- 3 - Produse utilizate la reticularea în stare udă:
- sulfonium betaine;
 - clorhidrine;
 - uree ciclică metilolate.

În cele ce urmează sînt prezentate unele din produsele de tratare neșifonabilă, considerîndu-se clasificarea elaborată după structura chimică.

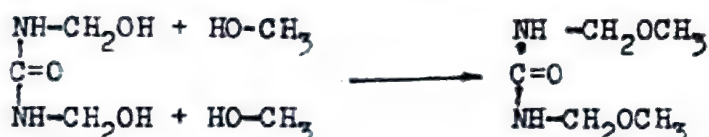
10.5.1.1 - Combinații N-metilol și N-alcoximetil derivați de uree

Cunoscute sub denumirea de rășini ureo - formaldehidice se folosesc sub formă de precondensate, tipurile reprezentative fiind dimetilol-ureea și dimetoximetilureea.

Dimetilol ureea se obține prin acțiunea formaldehidei asupra ureei, în mediu neutru sau slab alcalin, la raportul molar uree/formaldehidă = 1:1,2 + 2 sau chiar 1: 1,4 + 2,5. În majoritatea produselor comerciale, raportul este de 1: 1,4.



Derivatul eterificat al dimetilol ureei, dimetoximetilureea se obține prin tratarea dimetilol ureei cu alcool metilic.



Rășinile ureeo - formaldehidice sînt foarte reactive, stabilitatea la depozitare fiind limitată, chiar în lipsa catalizatorilor.

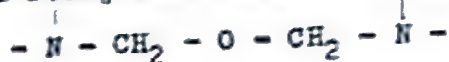
Dimetoximetil-ureea se prezintă cu stabilitate mai bună.

Prin folosirea derivaților N-metilol și N-alcoximetil ai ureei se obțin efecte de negifonabilizare bune în stare uscată și de stabilitate dimensională. Efectul de negifonabilizare în stare umedă este insuficient. Permanența efectului este bună la spălări pînă la 60°C, la curățiri în solvenți organici, dar scade traptat la fierbere. Retenția de color este mare în cazul folosirii băilor de spălare cu hipoclorit, iar rezistențele vopsirilor cu coloranți reactivi și direcți, pot fi modificate, funcție de natura catalizatorului utilizat. Tuseul obținut este destul de tare (mai bun la metoximetil ureea), iar pierderile rezistențelor fizico-mecanice sînt mari.

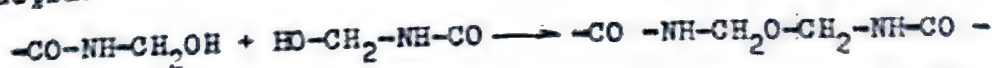
Mecanismul policondensării rășinilor ureo-formaldehidice, în absența sau prezența suporturilor textile, a fost mult

studiat și s-a ajuns la concluzia, că are loc în trei etape:

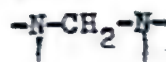
- În prima etapă are loc formarea de catene liniare, ca urmare a reacțiilor intermoleculare, cu formarea de legături:



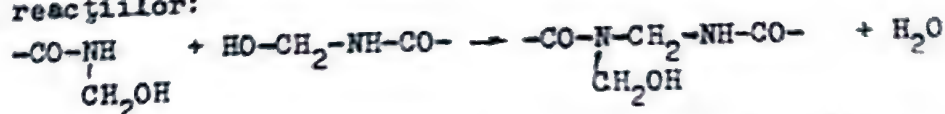
după reacția:



- În a doua etapă rășina suferă o reticulare progresivă, ca o consecință a reacțiilor între funcțiile alcoolice și funcțiile aminice, pentru a forma legături:

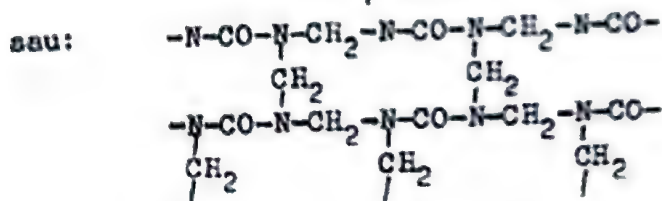
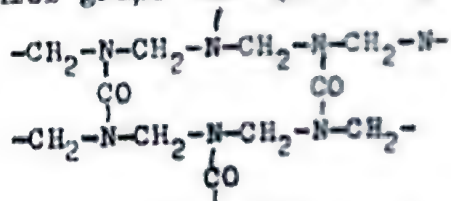


conform reacțiilor:

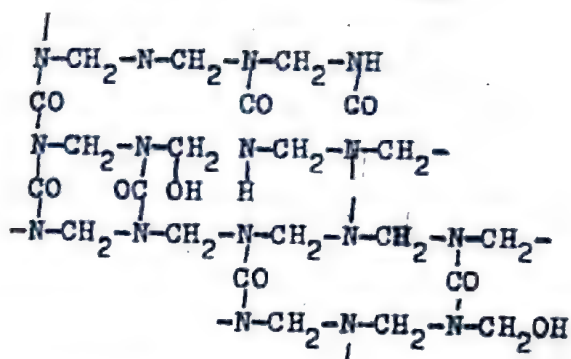


- A treia etapă corespunde cu distrugerea punților $-N-CH_2-O-CH_2-N-$, cu eliminare de formaldehidă și formarea de punți: $-N-CH_2-N-$.

Structura finală, complet reticulată, care teoretic nu conține nici grupe $-NH-$ și nici grupe $-CH_2OH$, se prezintă astfel



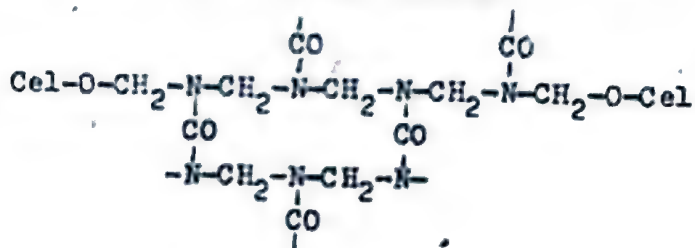
Practic, această structură nu se atinge, deoarece, cu creșterea gradului de policondensare, reactivitatea macromoleculilor scade și reacția se oprește la un stadiu intermediar, în structura produsului final depus în fibră, găsiindu-se un număr mare de funcții $-CO-NH-$ și $-CH_2OH$.



În cazul rășinilor formaldehidice se consideră că efectul final de negifonabilizare se datorește depunerii de agregate de rășină în regiunile amorphe și spațiile libere din fibre, dar în același timp și prin creșterea de punți covalente între macromoleculele celulozice și policondensatele tridimensionale formate.

Fixarea policondensatelor pe fibrele celulozice se realizează numai prin reacția dintre funcțiile alcoolice reziduale ale rășinii, pentru a forma legături $\text{-Cel-O-CH}_2\text{-N-CO-}$, sau mai departe, prin eliminare de formaldehidă, la legături -CO-N-Cel.

O structură de ansamblu, în care intervine și legarea celulozei, poate fi formulată astfel:



J.T.Marsh luând în considerație faptul că gradul de revenire din șifonare scade când țesăturile tratate cu rășini ureeo-formaldehidice absorb cantități crescînde de umiditate, consideră că negifonabilitatea obținută nu trebuie atribuită legăturilor covalente dintre celuloză și rășină, ci legăturilor de hidrogen și formării rețelei tridimensionale de policondensate în masa fibrei.

Astfel, după el, efectul final va fi dat de:

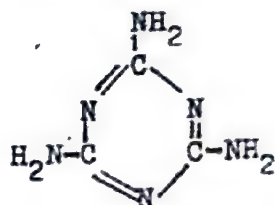
- legăturile de hidrogen existente în mod normal între catenele macromoleculare celulozice adiacente și cele formate prin acțiunea căldurii în timpul policondensării;

- legăturile de hidrogen ce se stabilesc între policondensatele tridimensionale și grupele hidroxicale ale celulozei, legături ce sînt considerate stabile și inaccesibile;

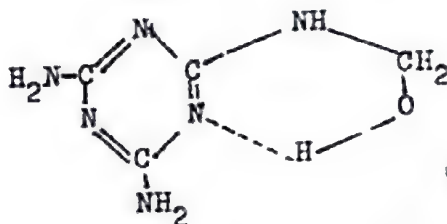
- depunerea de polimer tridimensional în regiunile accesibile ale fibrei.

10.5.1.2 - Combinații N-metilol și N-alcoximetil derivați de melamină

Produsele de tratare negifonabilă pe bază de melamină (2,4,6 triamino-triazină), sînt constituite din cicluri care conțin trei atomi de azot. În afară de acești atomi de azot endociclici, moleculele acestor produse conțin încă trei atomi de azot exociclici, prezentînd în ansamblu, o bazicitate ridicată.



Combinațiile metilolice libere ale melaminei au o stabilitate redusă în soluție apoasă, totuși mai ridicată de cît a combinațiilor N-metilolice de uree-formaldehidă. Stabilitatea acestor combinații este atribuită ciclurilor de 6 atomi ce se realizează prin formarea de legături de hidrogen intramoleculare:



Prin metilolarea melaminei cu formaldehidă se pot obține compuși mono, pînă la hexametilol melamină.

În tratamentele de finisare negifonabilă sînt folosiți mai mult derivații eterificați, cu stabilitate și solubilitate mai ridicată.

Dintre derivații eterificați ai hexametilol melaminei se utilizează derivatul tetra, penta și hexametilat, iar de la penta

metilol melamina, derivații tetra și pentametilați. Ei se obțin din derivații metilolici corespunzători, prin eterificarea cu alcool metilic în prezență de acid clorhidric.

Efectele de negifonabilizare sînt mai slabe de cît la derivații de uree - formaldehidă în schimb. stabilitatea la depozitare, căldură, spălare și clorare este bună. Efectul de negifonabilizare ca și solubilitatea este mai ridicat la derivații eterificați. În același timp, comparativ cu produsele ureo-formaldehidice, apreturile negifonabile pe bază de melamină sînt mai puțin friabile, și în consecință și pierderile de rezistențe fizico-mecanice sînt mai mici.

Dacă ne referim la retenția de clor, aceasta are loc și în cazul produselor pe bază de melamină, dar pericolul degradării hidrolitice datorită acidului clorhidric eliberat în timpul operației de călcare este mai mic, datorită bazicității ridicate a moleculei de melamină, care acționează ca un tampon.

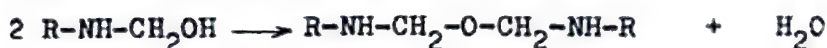
Pe de altă parte, clorul fixat este mai greu de eliberat la călcare și ca atare, prin spălări repetate în băi ce conțin hipoclorit, are loc o acumulare de clor în material, o îngălbenire în timp, pe măsura formării grupelor $-NH_2$, prin demetilolare. Îngălbenirea este deci o funcție de gradul de metilolare și eterificare, diminuîndu-se odată cu creșterea acestora.

Astfel, hexametilolmelamina se îngălbenegte mai puțin de cît trimetilolmelamina.

La utilizarea clorurii de magneziu și de zinc drept catalizatori, îngălbenirea este mai mică de cît în cazul utilizării clorurii sau azotatului de amoniu.

La condensarea combinațiilor N-metilolice și N-alcoximetilice ale melaminei, sînt posibile următoarele reacții:

- Formarea de punți eterice:



- Formarea de grupe metilen bisamidice:

- legătură metilen bisamidică



sau:



- legătură metilol metilen bisamidică:



R_1, R_2, R sînt resturi de triazină substituită.

Formarea legăturilor metilol metilen bisamidice este foarte importantă, deoarece conduce spre o reticulare propriu-zisă.

Se consideră că pînă la pentametilol melamină sînt posibile reacțiile 1 și 2, în timp ce la hexametilolmelamină, numai reacțiile 1 și 2a.

În concluzie se poate considera că la condensarea uscată a trimetilol-melaminei (TMM), pe țesături celulozice, se produc următoarele procese:

- formarea de legături covalente între TMM și celuloză și celuloză, cu formarea de punți transversale între catenele macromoleculare celulozice;

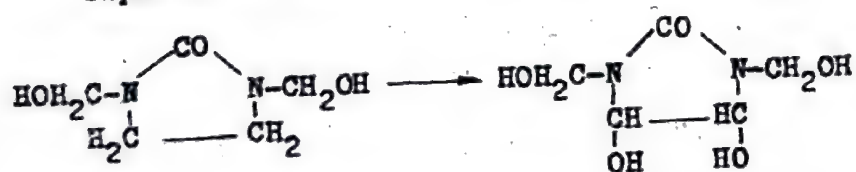
- formarea de produse de polimerizare ale TMM;

- descompunerea TMM cu eliberare de aldehydă formică, care la rîndul ei poate reacționa cu celuloza.

La produsele pe bază de melamină, cu creșterea gradului de metilolare și eterficare, capacitatea de autoreticulare scade, în schimb crește capacitatea de reticulare cu celuloza.

10.5.1.3 - Combinații N-metilol și N-alcoximetil derivați de etilen-uree

Tipurile reprezentative din această clasă sînt:

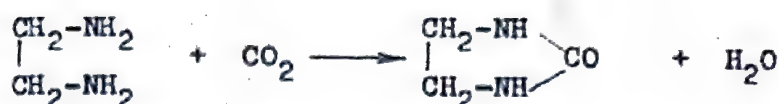


Dimetilol etilenureea
(DMEU)

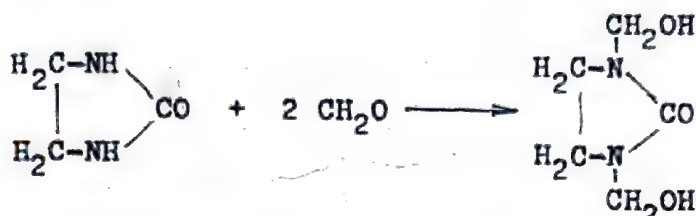
Dimetilol dihidroxi etilenureea
(DMDHEU)

cît și derivații lor N și N' dimetoximetilenici.

Pentru obținerea dimetilol etilen ureei, după MulvanY și Evans se poate pleca de la etilen diamină și bioxid de carbon, prin încălzire obținîndu-se etilen ureea:

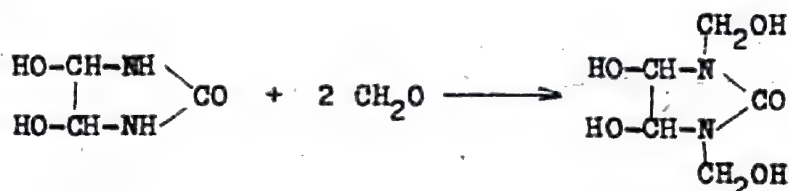
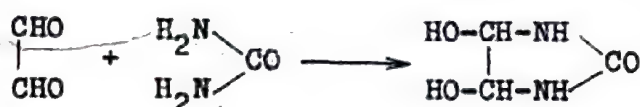


Etilen-ureea obținută în condițiile de mai sus se metilează, în mediu slab alcalin, folosind formaldehida:



În sinteza dimetilol dihidroxi-etilenureei, se pleacă de la glioxal și uree, 4,5 dihidroxi-etilenureea fiind apoi metilată.

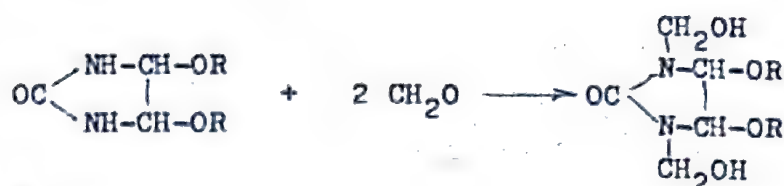
Reacția decurge în mediu slab alcalin, la temperaturi între 20-50°C.



Reacția poate decurge și într-o singură fază, raportul molar utilizat: Uree:Glioxal: CH_2O , fiind de 1/0,8 - 1,3/1,6 - 2,4/2,5. Reacția are loc la pH = 8 și la temperaturi de 50-70°, timp de două ore. După terminarea reacției, soluția se răcește și i se corectează pH-ul, cu acid clorhidric.

Derivații eterificați ai dimetilol dihidroxi-etilen ureei, în poziția 4,5, se pot obține din compusul dihidroxilic, prin tratare cu alcooli inferiori, care funcționează și ca medii de reacție, conform următoarelor reacții:



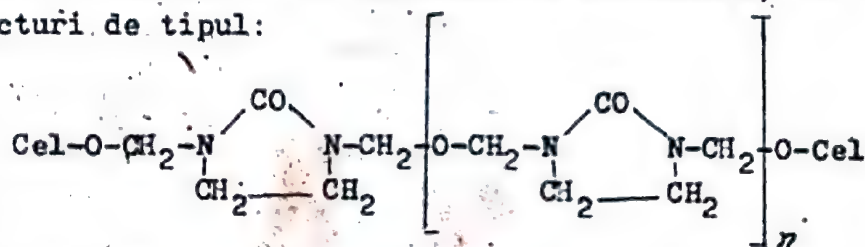


Eterificarea are loc la $\text{pH} = 3$, folosind acid clorhidric, sulfuric sau fosforic, sau schimbători de ioni, la temperatura de $60-65^\circ\text{C}$, sau între $0-50^\circ\text{C}$, după alte metode.

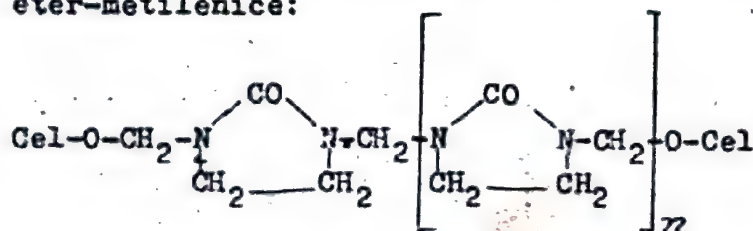
Dimetilol etilenureea este un agent de tratare nefiabil cu reactivitate ridicată, cu capacitate foarte redusă de autocondensare. Stabilitatea soluțiilor este ridicată, în schimb, retenția de clor este mare, iar rezistența la lumină a coloranților reactivi și direcți este influențată în mod negativ. Datorită reactivității foarte ridicate, se indică procedeul de tratare: impregnare- uscare- condensare soc.

Prin utilizare împreună cu rășini pe bază de melamină, se reduc pierderile de rezistență la rupere, care au loc datorită acidului clorhidric pus în libertate la călcare, în urma reținerii clorului din băile de tratare.

Dimetilol etilenureea reacționează cu celuloza în prezența unui catalizator, în procesul de condensare, cu formare de structuri de tipul:



Prin eliminare de formaldehidă, iau naștere punțile metilenice care asigură o mai mare stabilitate, comparativ cu punțile eter-metilenice:



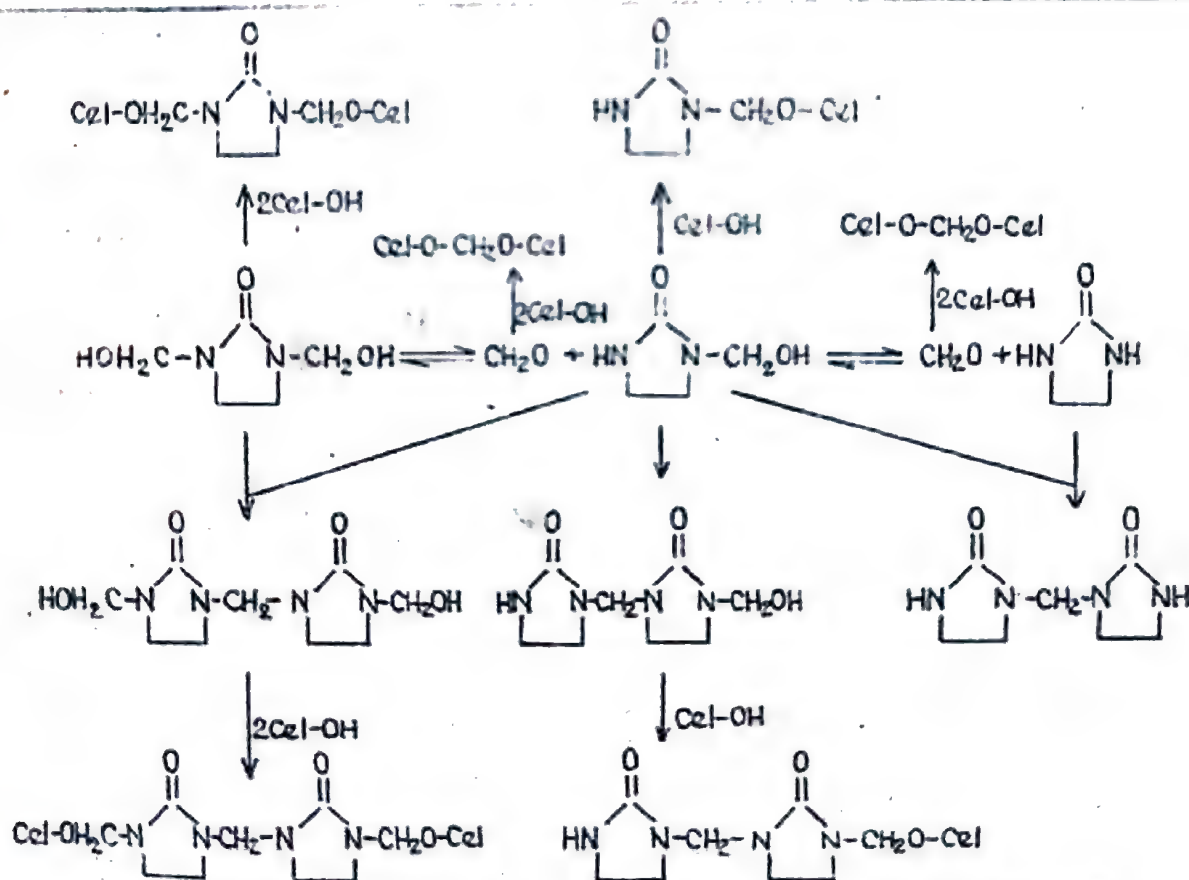
S-a sugerat ideea că prezența ciclului voluminos de imidazolidonă ar fi cauza care asigură gradul necesar de rigiditate sau inflexibilitate a punților lungi dintre lanțurile celulozice, asigurând astfel revenirea din gifonare.

Natura precisă a punților nu este bine cunoscută.

În unele studii se indică că la reacția DMEU cu bumbacul, numai teoretic se poate considera formarea de punți eterice, iar după încercările lui Loss sînt posibile maxim 10% punți eterice din numărul total de legături.

La finisarea negifonabilă a unei țesături celulozice cu dimetilol etilenuree, are loc nu numai reticularea transversală a celulozei, ci și o reticulare prin punți metilen eterice, datorită formaldehidei libere din soluția de tratare, cît și formaldehidei care se formează în timpul condensării, prin demetilolare. Pe lîngă aceasta, poate avea loc legarea unilaterală a combinației metilolice cu grupele hidroxilice ale celulozei. Prezența grupelor $-NH$, ce iau naștere prin demetilolare, conduce spre o reticulare posibilă a agentului de finisare.

Mai jos sînt prezentate cîteva posibilități de reacție ale DMEU cu celuloza:



Dimetilol dihidroxi etilenureea este astăzi cel mai răspândit agent de finisare negifonabilă. Este mai puțin reactiv de cât dimetilol ureea, nu influențează rezistențele la lumină ale vopsirilor cu coloranți direcți și reactivi, este rezistent la hidroliză, din care cauză este indicat la reticularea celulozei în stare umflată, în medii puternic acide.

Influența asupra rezistențelor vopsirilor, comparativ cu alte produse metilolate, este indicată în fig. 10.8

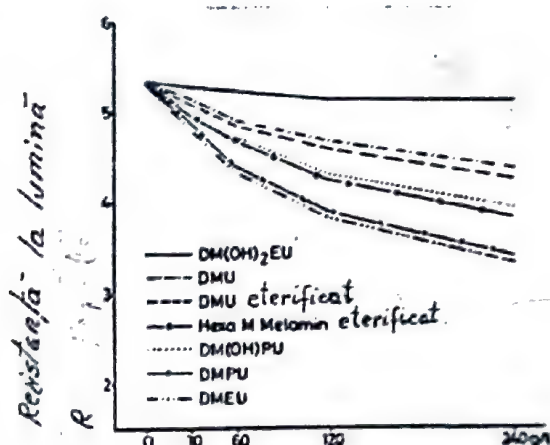
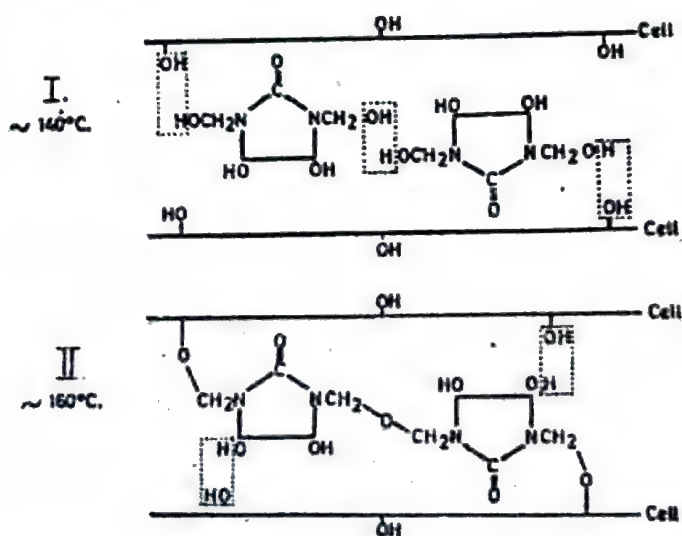


Fig. 10.8- Influența unor combinații metilolice asupra rezistențelor la lumină a vopsirilor.

Efectele de negifonabilizare obținute cu DMDHEU sînt mai rezistente la spălări repetate, deci la hidroliză, comparativ cu DMEU. Aceasta se explică prin posibilitatea formării punților transversale între macromoleculele de celuloză și prin intermediul grupelor hidroxilice din pozițiile 4 și 5:



Punțile de reticulare formate prin intermediul grupelor OH din inel, sînt mai rezistente la hidroliză acidă de cît cele create prin intermediul grupelor metilolice.

În figura 10.9 sînt prezentate rezistențele la hidroliză acidă, în funcție de temperatura de condensare, a DMEU și DMDHEU

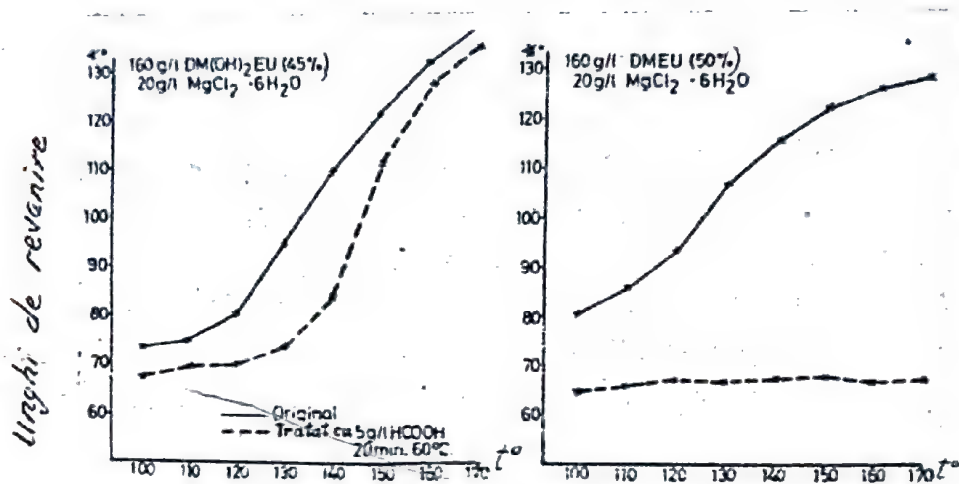


Fig. 10.9 - Rezistența la hidroliză acidă a DMDHEU și DMEU, funcție de temperatura de condensare.

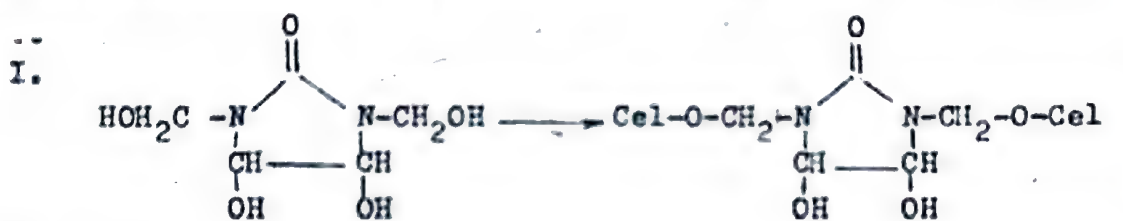
Din diagramele prezentate se observă că printr-o tratare cu 5 g/l acid formic, la 60°C, DMEU este extras cantitativ independent de intensitatea reticulării. La DMDHEU, efectul de neșfonabilizare scade pînă la 130-140°C, temperatură la care are loc numai reticularea prin grupele metilolice. Peste 150°C, și în special la 160°C, cînd se produce și reticularea prin grupele hidroxilice din inel, stabilitatea la hidroliza acidă devine foarte ridicată.

Retenția de clor a finisărilor cu DMDHEU nu este bună, deoarece la condensare, o bună parte din sistemele de cicluri se transformă în cicluri hidantoinice, prin dezhidratare, care datorită grupelor aminice secundare, vor fixa clorul din băile de tratare cu hipoclorit.

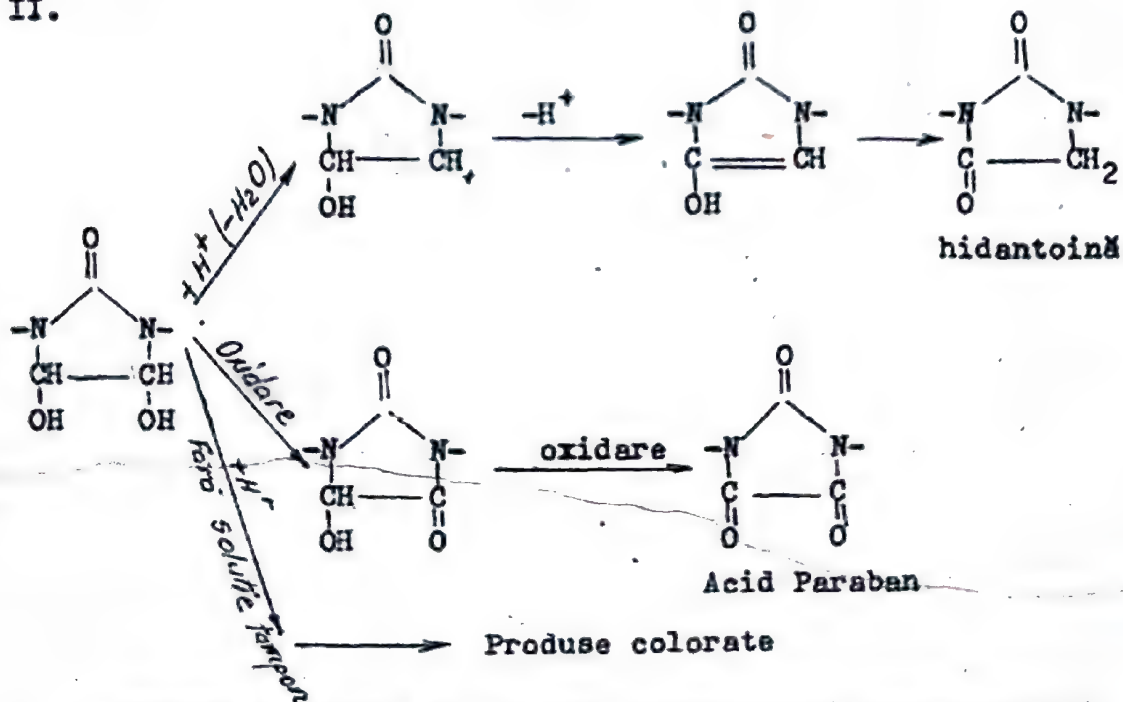
La reticularea celulozei cu DMDHEU în condiții severe de condensare, cum este cazul, de exemplu, la utilizarea azotatului de zinc drept catalizator, poate interveni îngălbenirea celulozei. Pentru a diminua această îngălbenire, la utilizarea azotatului de zinc, se poate folosi o soluție tampon.

La valori constante ale pH-ului, la mărirea cantității de soluție tampon, pentru o accelerare a reacției cu celuloza, apare în același timp și o accelerare a procesului de transformare a DMDHEU în hidantoină. Întrucât la DMDHEU tamponat se accelerează și hidroliza legăturilor azot-carbon, se formează masiv grupe $-NH$, care pot acționa cu DMDHEU, cu formarea de polimeri de condensare. La finisarea în special a țesăturilor din bumbac, poate apărea din această cauză o întărire a țesutului. Azotatul de zinc folosit drept catalizator poate acționa și ca oxidant: combinațiile metilolice și alcoximetilice ale 4,5 dihidroxi etilen ureei trec prin oxidare în 5 hidroxihidantoină și acid Paraban. 5 hidroxihidantoină pot provoca la temperatura de condensare o îngălbenire a materialului textil, tratat.

În continuare sînt redată reacțiile posibile ale DMDHEU, în prezența azotatului de zinc, drept catalizator:



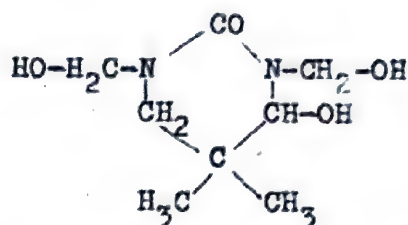
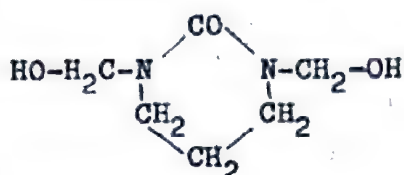
II.



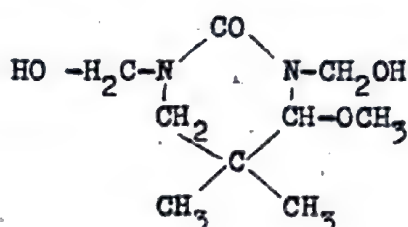
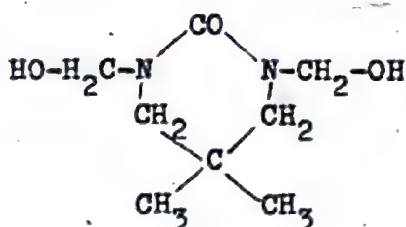
DMDHEU ca produs de tratare nefonabilă este utilizat pentru finisaje „wash and wear” și „permanent - press”.

10.5.1.4 -Combinatii N-metilol si N-alcoximetil
derivați de propilen uree

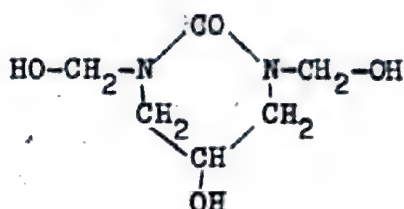
Produsele de bază din această clasă sînt:



NN' dimetilol propilen ureea 4 hidroxi 55 dimetil
(DMPU) NN' dimetilol propilen uree

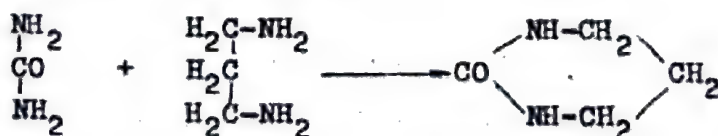


55 dimetil, NN' dimetilol propilen ureea 4 metoxi 55 dimetil
NN' dimetilol propilen ureea

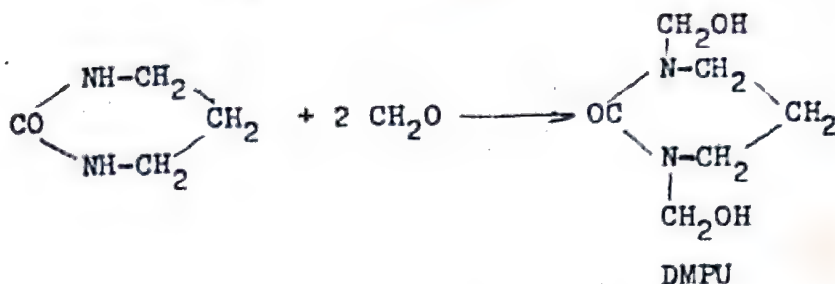


5 hidroxi NN' dimetilol propilen ureea
(DM(OH)PU)

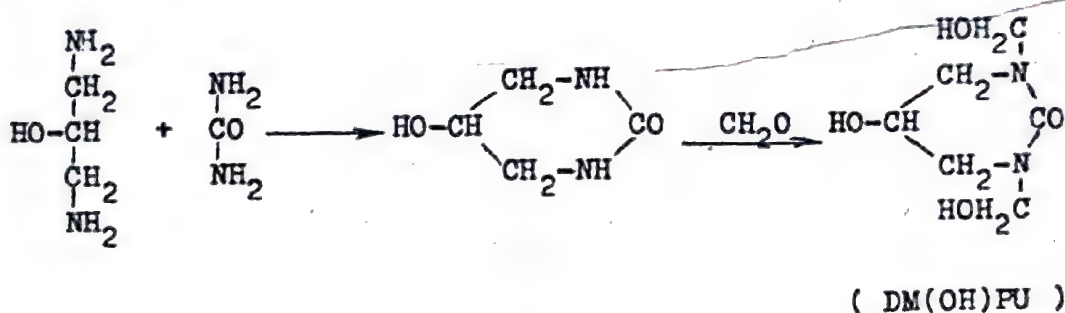
Propilen ureea se obține prin reacția ureei cu 1,3 di-amino-propan:



Prin metilolarea acestui produs cu formaldehidă, la raportul molar 1:2, se obține dimetilol propilenureea:



Dimetilol 5 hidroxi propilen ureea se obține prin metilolarea 5 hidroxi propilenureei, ce rezultă din reacția ureei cu 1,3 diamino izopropanol:



H. Enders și G. Pusch au efectuat studii ample asupra derivaților de uree ciclică cu 5 și 6 atomi în ciclu, urmărind:

- capacitatea de adiție a aldehidei formice;
- revenirea din șifonare
- rezistența la hidroliză acidă;
- capacitatea de reținere a clorului;
- influența asupra rezistenței la lumină a vopsirilor.

Produsele luate în studiu au fost derivați de etilenuree și propilenuree, cu substituenți în pozițiile 4,5 și 6. Substituenții utilizați au fost: $-\text{CH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{OCH}_2$; $=\text{O}$. Din rezultatele studiilor efectuate s-a stabilit că substituenții ciclului în pozițiile 4,5 sau 4,6, exercită în general o influență specifică asupra proprietăților compuşilor, substituția provocând aceleași efecte, atât în ciclurile de 5 atomi, cât și în cele de 6 atomi.

Astfel, singurul efect al grupei $-\text{CH}_2$ constă în diminuarea capacității de adiție a aldehidei formice, precum și a capacității de revenire din șifonare a țesăturii. Rezistența la clor, stabilitatea la hidroliză și rezistența la lumină a coloranților, nu suferă modificări. Grupa $-\text{OH}$ îmbunătățește rezistența la

gifonare și la hidroliză a țesăturii tratate, precum și rezistența la lumină a coloranților, celelalte proprietăți nefiind afectate.

Grupa $-OCH_3$ are efecte similare cu grupa $-OH$, cu deosebire că diminuează rezistența la gifonare și capacitatea de adiție a aldehidei formice.

Efectele cele mai nefavorabile se atribuie grupei $=C=O$ (cu excepția grupei $=CO$ aparținând ureei), de exemplu la hidantoină. Produsele cu asemenea grupări prezintă capacitate redusă de metilolare, rezistență slabă la spălare, retenție mare la clor. În schimb este îmbunătățită rezistența la lumină a vopsirilor.

Finisajele cu DMPU se caracterizează prin rezistență la spălare, retenție la clor, sensibilitate la hidroliză și o înrăutățire a rezistențelor la lumină a vopsirilor cu coloranți reactivi și direcți.

Compusul 4 metoxi 55 dimetil nn' propilen ureea, îmbină avantajele DMPU și ale DMDHPU. Alături de o bună stabilitate la clor și la hidroliză, are avantajul că rezistențele la lumină a materialelor vopsite cu coloranți direcți și reactivi nu sînt influențate.

Efectele de finisare realizate cu 5 hidroxi NN' dimetilol propilen ureea corespund celor realizate cu DMPU nesubstituită, dar în acest caz, produsul de tratare este mai reactiv, iar atabilitatea la hidroliză mai bună.

10.5.1.5 - Combinații N-metilol și N-alcoximetil ale carbamaților și dicarbamaților

Din această categorie, principalele produse utilizate sînt derivații de:

- alchil carbamați;
- Hidroxialchil carbamați;
- alcoxialchil carbamați;
- diol-dicarbamați.

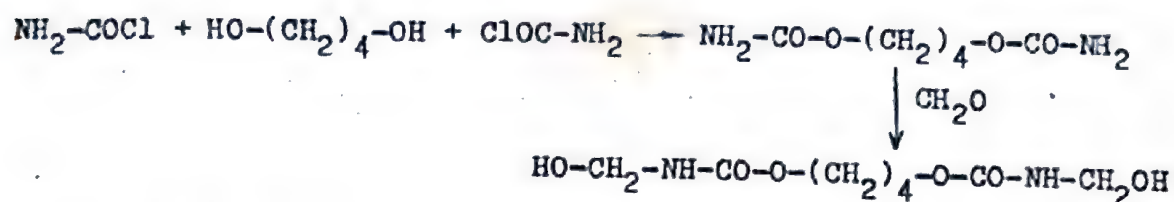
În continuare sînt prezentați cei mai importanți agenți de tratare negifonabilă din această grupă:

<u>Produsul</u>	<u>Formula</u>
NN' dimetilol etilcarbamat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$
NN' dimetoximetil etilcarbamat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{-OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-OCH}_3 \end{cases}$
NN' dimetilol 2 hidroxietyl carbamat	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$
NN' dimetoximetil 2 hidroxietyl carbamat	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{-OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-OCH}_3 \end{cases}$
NN' dimetilol 2 metoxi etilcarbamat	$\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-CO-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$
NN' dimetilol 2 etoxi etilcarbamat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-CO-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$
NN' dimetilol 2 butoxietil carbamat	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-CO-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$
NN' dimetoximetil O-2 metoxi metil oxietil carbamat	$\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{O-C}_2\text{H}_4\text{-O-CO-N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{cases}$
NNN'N' tetrametilol butan- diol carbamat	$\begin{array}{c} \text{HOH}_2\text{C} \\ \text{HOH}_2\text{C} \end{array} \text{N-CO-O-(CH}_2\text{)}_4\text{-O-CO-N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

Carbamații (esterii acidului carbamic) numiți și uretani se pot prepara din clorură de carbamil și alcooli:



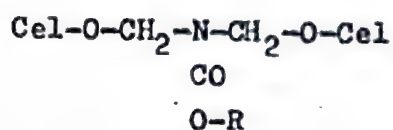
Astfel, dimetilol butandiol dicarbamatul se obține din clorura de carbamil și 1,4 butandiol, după următoarele reacții:



Prin înlocuirea hidrogenului din grupele -NH- cu radicalul -CH₃ se obține butilen bis (N-metil carbamatul) care prezintă rezistențe mai bune la clor, dar are capacitate de reticulare mai redusă cu celuloza.

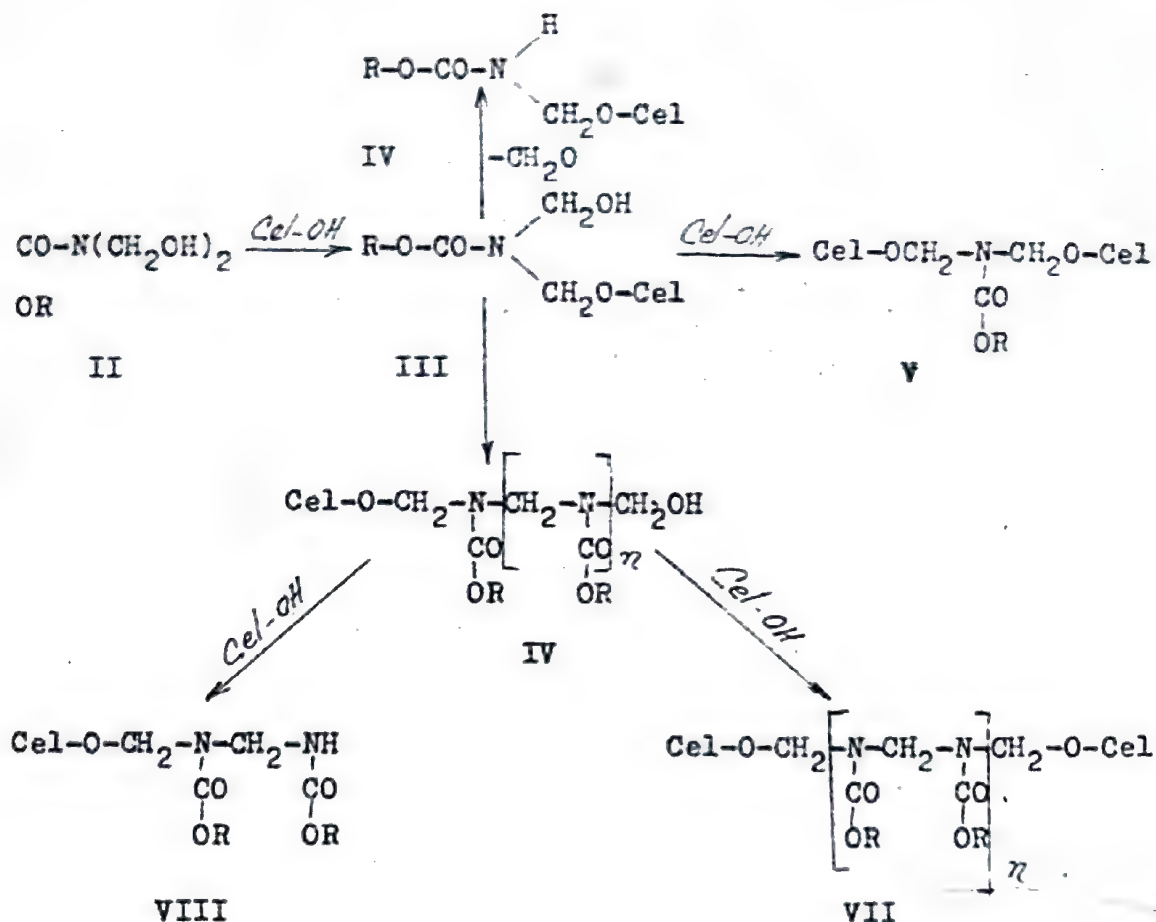
Din analizele chimice și cercetările în spectroscopia IR asupra țesăturilor de bumbac, finisate cu dimetilol alchil carbamatul a reieșit că acesta reacționează cu celuloza prin reticulare și că se formează punți metilenice cu formaldehida liberă din soluție, sau eliberată din produs.

Partea predominantă a punților de reticulare o formează resturile de carbamați:



După studiile lui A.Reine și colaboratorii, în condițiile condensării derivaților de dimetilol carbamați, cu celuloza, au loc următoarele reacții, determinate de structura III care reprezintă produsul intermediar din reacția produsului cu o grupă hidroxilică a celulozei.

Existența acestui produs intermediar este justificată cel puțin intuitiv, prin faptul că fiecare substituent de metilol ar reacționa în trepte.



Forma V rezultă din alte reacții ale formei III cu o unitate adiacentă de anhidroglucoza, formînd o structură transversală care are un rest de carbamat, fără hidrogen amidic. În mod alternativ, forma III poate reacționa cu o moleculă II, formînd un lanț de resturi de carbamați, conectate între ele prin unități de metilenă, conform structurii VI.

Consumarea relativă a produsului III, cu formare de produşi V şi VI depinde de mai mulţi factori care nu sînt cunoscuţi şi sînt greu de găsit, din cauză că această reacţie este foarte eterogenă. Alte reacţii ale formei VI cu celuloza pot forma structura transversală reprezentată în VII şi care constă din două sau mai multe resturi de carbamaţi, funcţie de valoarea lui n .

O tratare slabă, cauzată de temperaturi inadecvate, sau catalizatori ineficienți, poate influența substanțial reacțiile produsului intermediar III.

Pierderea unei grupe de metilol la produsul III poate produce

produsul IV care este derivat celulozic monosubstituit cu un hidrogen amidic liber. Pe de altă parte, IV poate reacționa cu III pentru a produce VII unde $r=1$. Forma IV poate reacționa cu una sau mai multe molecule de II și apoi cu celuloza, pentru a produce forma VII.

Hidrogenii amidici liberi din produsele IV și VIII pot afecta serios proprietățile finisărilor cu carbamați și anume, rezistența la clor.

De asemenea, structura cu punți metilenice între lanțurile macromoleculare celulozice: $\text{Cel-O-CH}_2\text{-O-Cel}$, se pot forma prin reacția formaldehidei libere din baie, sau a formaldehidei eliberate în procesul de condensare. Totuși, se consideră că probabilitatea formării acestor punți este redusă.

La aplicarea N-metilol carbamaților pe țesături de bumbac 100% rezultă unele dificultăți. Carbamații prezintă funcție de structura lor, un interval de temperaturi de condensare, mai mult, sau mai puțin optim. Pe de altă parte, acest interval este limitat de o zonă de subcondensare, cu stabilitate insuficientă a apretului la clor și hidroliză. Pe de altă parte este învecinat cu o zonă de supracondensare, cu o scădere a rezistenței fibrelor și o îngălbenire a materialului.

Față de alte produse, carbamații, dacă sînt aplicați corect, prezintă avantajul că au rezistență la hidroliză acidă și alcalină, chiar după spălări repetate.

Datorită scăderilor mari de rezistență, carbamații se recomandă numai pentru finisarea neșifonabilă a amestecurilor poliester-bumbac.

Pe lângă dezavantajul necesității unor condiții severe de condensare, soluțiile de carbamați și dicarbamați prezintă un conținut ridicat de formaldehidă, iar gradul de alb al mărfurilor albe tratate, este diminuat.

Prin folosirea de catalizatori potriviți și de compuși de tipul dimetilol 4 metoxi 5,5 dimetil propilen ureea, în amestec cu carbamații, se pot diminua dezavantajele legate de aplicarea acestor compuși.

10.6 - Procedee de aplicare a apreturilor neșifonabile

În paralel cu cercetările întreprinse pentru studierea rășinilor care permit apretarea neșifonabilă a suporturilor celulozice, au fost efectuate cercetări și în legătură cu procedeele de aplicare, în scopul elaborării modului de utilizare ideală, pentru fiecare tip de rășină.

Au fost experimentate numeroase tipuri de tratamente, care pot fi clasificate în modul următor:

În mediu apos, în prezența unui catalizator acid:

- procedeul clasic, cu polimerizarea finală a rășinii la temperatură înaltă;

- procedeul de fixare a unei rășini pe fibrele celulozice care se află într-o stare umflată. Reticularea se realizează la rece, într-un mediu piternic acid;

- alte variante.

În mediu apos, în prezența unui catalizator alcalin:

- un procedeu asemănător procedeuului clasic, cu polimerizare la cald;

- un procedeu de fixare a unei rășini pe fibrele celulozice care se află într-o stare umflată, în prezența unui catalizator alcalin. Polimerizarea se realizează la rece.

- alte variante

Procedee cu dublă polimerizare, care combină diverse procedee citate mai sus. Aceste procedee au luat amploare, mai ales pentru obiectivele de presare permanentă.

Procedee de aplicare din solvenți:

- un procedeu asemănător procedeuului clasic, cu polimerizarea la temperaturi peste 100°C;

- un procedeu de aplicare și depozitare la rece, în prezența unui catalizator alcalin;

- alte variante.

Procedee de aplicare în fază de vapori.

10.6.1 - Procedeul de aplicare, prin polimerizare

la cald, în prezența unui catalizator acid

Acest procedeu pus la punct pentru primele rășini termosensibile este cel mai utilizat, chiar pentru rășinile reactive. El conferă în general țesăturilor celulozice o foarte bună neșifonabilitate, în mod deosebit în stare uscată.

De asemeni prezintă avantajul unui coeficient de securitate foarte mare; astfel, o abatere de la temperatura sau timpul de polimerizare de $\pm 5\%$ nu are de cât o influență foarte mică asupra rezultatului final.

Utilizarea rășinilor și catalizatorilor selecționați, poate duce la renunțarea spălării finale, după polimerizare, scurtând durata tratamentului.

Totuși, prin folosirea acestui procedeu se obțin și unele deficiențe: un tuseu de multe ori aspru și neplăcut, nervozități în stare umedă și efecte spală-poartă, slabe. De asemeni, acest procedeu provoacă scăderi importante ale rezistenței țesăturilor.

Catalizatorii folosiți, sînt în general, de următoarele tipuri:

- Acizii. În general sînt utilizați acizii organici, ca: tartric, boric, acetic, formic, glicolic sau lactic.
- Sărurile de amoniu (catalizatori latenți): clorura de amoniu, mono sau difosfatul de amoniu, tiocianatul de amoniu.
- Sărurile aminelor. Cea mai folosită este clorhidratul de 2-metil 2-aminopropanol.
- Săruri metalice: clorura de magneziu, azotatul și clorura de zinc, fluoboratul de zinc.

Din punct de vedere tehnologic, procedeul comportă în general, următoarele operații:

- Impregnarea cu soluția care conține precondensatul, catalizatorul și diferiți auxiliari (de obicei emolienți);
 - Stoarcerea (în general gradul de stoarcere este cuprins între 60-80%, pentru un conținut final de rășină depusă, de 3-4%).
 - Uscarea, la temperaturi de 80-100°C;
 - Condensarea finală, pentru realizarea polimerizării rășinii, la temperaturi de 130 - 160°C, 1 - 3 minute.
- Se admite în general, că o diminuare a temperaturii cu 10°C obligă, pentru obținerea aceluiași grad de polimerizare, dublarea timpului de tratare.

10.6.2- Procedeul de polimerizare la rece, în prezența unui catalizator acid

Cea mai cunoscută tehnologie de realizare a acestui procedeu constă în:

- Impregnarea țesăturii într-o soluție care conține pre-condensatul și un catalizator acid tare, pH în jurul valorii 1;
- Stoarcerea;
- Uscarea la o temperatură apropiată de 100°C, un timp riguros determinat, pentru a păstra în țesătură umiditatea reziduală de 8-10%;
- Depozitarea țesăturii, la temperatura ambiantă, 24 ore
- Neutralizarea și clătirea materialului.

Aplicarea acestui procedeu solicită precizie foarte riguroasă în menținerea pH-ului soluției de impregnare în jurul valorii 1, deoarece cele mai mici abateri ale acestuia, determină variații ale indicilor materialului tratat (fig.10.10,10.11

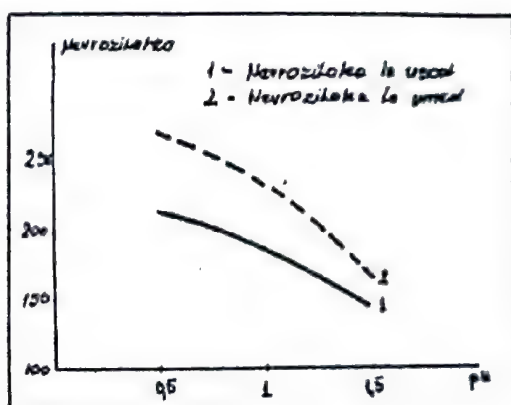


Fig. 10.10 - Variația nervozității, funcție de pH

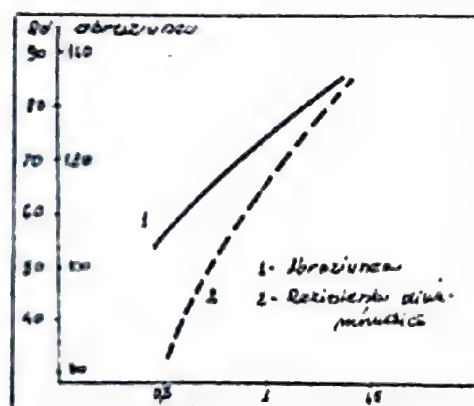


Fig.10.11 - Variația rezistenței, funcție de pH.

Această menținere a pH-ului nu este ușor de realizat, deoarece trecerea continuă a țesăturii neutre prin soluție, provoacă ridicarea pH-ului. Utilizarea unui produs tampon ca glicolul sau boraxul, nu a reușit stabilizarea perfectă a pH-ului.

Dificilă este și reglarea umidității reziduale după uscare, ușoara variație a acesteia, putând provoca modificări importante asupra efectului de nefonabilizare final.

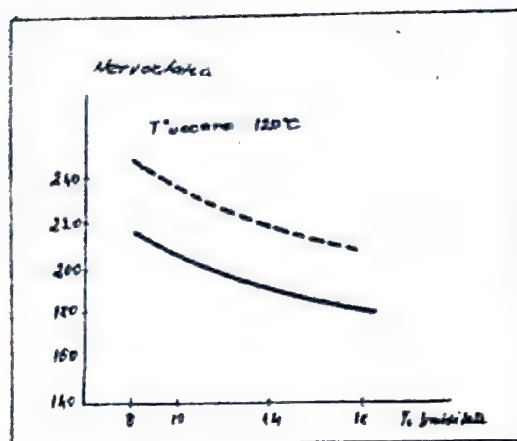


Fig. 10.12 - Variația nervozității funcție de umiditatea reziduală.

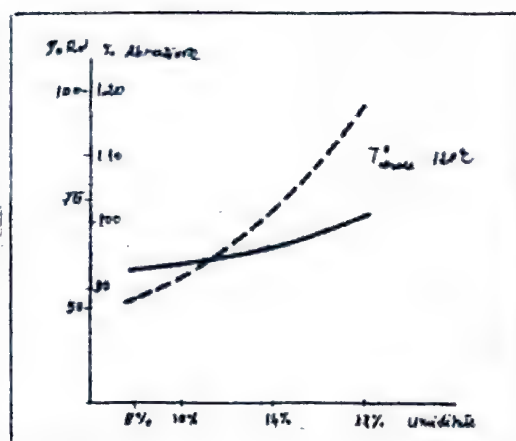


Fig. 10.13 - Variația rezistenței funcție de umiditatea reziduală.

Influența temperaturii de uscare este de asemenea, foarte importantă, temperatura ideală pentru tratamentele cu rășina Prox 70, fiind cuprinsă între 100 și 110°C, conform:

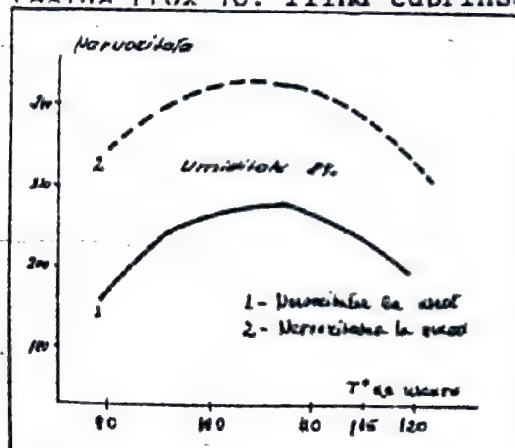


Fig. 10.14 - Variația nervozității funcție de temperatura de uscare

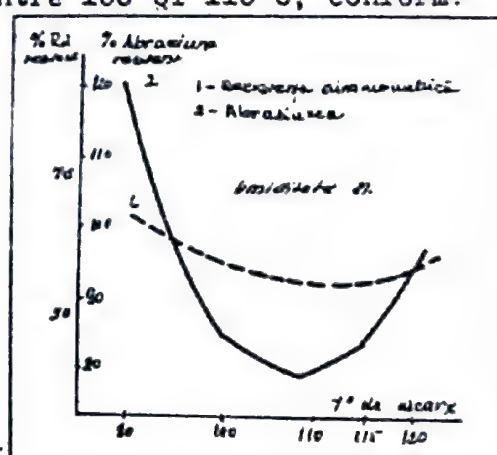


Fig. 10.15 - Variația rezistenței funcție de temperatura de uscare.

Un alt inconvenient provine din slăbirea nervozității materialului în stare uscată, prin acest procedeu. Nervozitatea în stare umedă și efectul „Wash and wear” obținute prin utilizarea acestui procedeu sînt, dimpotrivă, mai mari sau egale cu cele obținute prin procedeul de polimerizare la cald. Astfel, cu rășina Prox 70 s-au înregistrat următoarele valori ale acestor indici (tabelul 10.5)

Tabelul 10.5

	Unghi de reve- nire în stare umedă	Effect „Wash and Wear”
- Tesătură netratată	140	1-2
- Tesătură tratată cu 150 g/l Prox 70 + $MgCl_2$, prin proce- deul de polimerizare la cald.	240	4-5
- Tesătură tratată cu 250 g/l Prox 70 + catalizator, prin procedeul de polimerizare la rece	240	4-5

Dar avantajele cele mai importante ale acestui procedeu provin din menținerea rezistențelor la un nivel ridicat, în mod deosebit a rezistențelor la abraziune și a tuseului (tabelul 6) și figura 10.16.

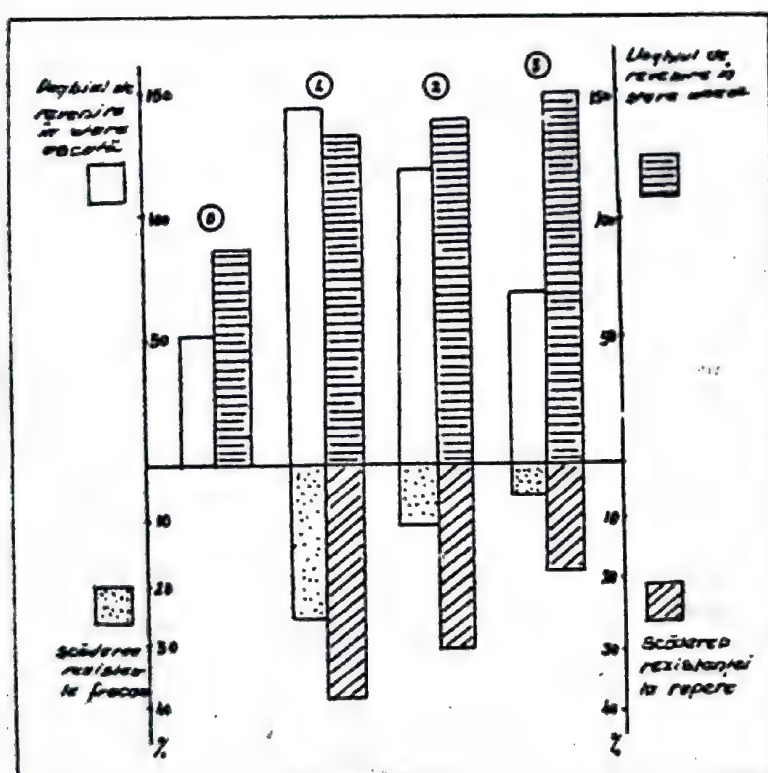


Fig. 10.16

0 - țesătură netratată;
1 - țesătură tratată după metoda clasică;
2 - țesătură tratată prin tehnica polimerizării la rece, cu umiditate reziduală 8-12%
3 - țesătură tratată prin tehnica polimerizării la rece, cu umiditate reziduală, 100%

Tabelul 10.6

	Rezistența la abraziune	
	Pierdere de greutate, după 2 min. (%)	Pierdere de greutate, după 4 min. (%)
-Netratată	1,47	1,95
-Polimerizare la rece	0,82	1,51
-Polimerizare la cald	1,7	2,3

Tuseul materialelor tratate prin această metodă poate fi considerat net superior celui obținut prin metoda de polimerizare clasică.

Prezența unei cantități foarte importante de rășină în fibră este absolut necesară pentru obținerea unui bun efect. Se folosește de aceea cantitatea de 250 - 320 g/l precindensat, pentru a realiza o încărcare finală cu 6.8% rășină.

Pentru aplicarea procedurii de polimerizare la rece sînt utilizabile rășinile care sînt ușor reticulabile - deci cele pe bază de propilen-uree.

Rășinile pe bază de dimetilol-etilen uree, produc o puternică scădere a rezistenței (caracteristic unei reticulări incomplete), cum și o retenție de clor mare.

Rășinile pe bază de hexametilol-melamină, conferă țesăturilor un tuseu mult mai aspru și rigid față de metoda de polimerizare la cald.

Rășinile triazone necesită în general, condiții termice mai ridicate pentru a putea fi perfect reticulate. Din încercările de a amesteca aceste rășini cu o rășină pe bază de carbamat, s-au obținut cele mai proaste rezultate: scăderi de rezistență pînă la 80%.

10.6.3 - Aplicații diverse ale procedurii de polimerizare în prezența unui catalizator acid

În afara celor două procedee de aplicare, care reprezintă aproape totalitatea tratamentelor realizate cu rășini, în mediu acid, se găsesc menționate în literatură, numeroase alte procedee, care în general nu au fost urmate de cît de aplicații industriale reduse, cel puțin pentru moment.

- Astfel, un brevet francez, menționează o variantă a procedurii de polimerizare la rece, care constă în:

- Depunerea pe țesătură a rășinii reactante (5%)
- Uscarea țesăturii până la obținerea unei umidități reziduale de 3-4%;

- Fularizarea apoi a acestei țesături într-o soluție care conține catalizator dizolvat într-un solvent.

Se utilizează drept catalizatori: acidul clorhidric de 34% , sau clorură de acetyl; ca solvenți, alcoolul izopropilic sau white spirt (pentru acesta se adaugă un agent emulsionant).

- Depozitarea țesăturii la temperatura ambiantă,

3 - 18 ore;

- Spălarea țesăturii, pentru îndepărtarea acidității.

Acest procedeu conferă țesăturilor unghiuri de revenire în stare umedă și uscată satisfăcătoare, menținând în același timp rezistențele la un înalt nivel.

- Un alt procedeu preconizat, constă în utilizarea de concentrații foarte mari de catalizator acid, sau generator de acid, de exemplu de ordinul 150-200 g/l clorură de zinc, împreună cu o rășină reactivă de tip imidazol, sau carbamat. Încălzirea are loc la presiune, la 120-130°C, un timp foarte scurt (2 minute), apoi este urmată foarte rapid de clătire, pentru eliminarea acidității.

În general, unghiurile de revenire în stare uscată obținute prin această metodă sînt slabe, în timp ce unghiurile de revenire în stare umedă sînt bune. Înlocuind rășinile reactive prin reactanți livrați ca formaldehidă sau glioxal și realizînd o preuscăre, urmată de o polimerizare rapidă, la 140°C, unghiurile de revenire în stare uscată devin excelente.

- Alt procedeu, studiat de Shippe și Cagliardi constă în aplicarea unei rășini termosensibile, nu numai prin fularare, ci prin inducție. Baia de rășină este îngroșată cu un produs clasic, ca hidroximetil celuloza și aplicată pe țesătură, cu ajutorul unui raclu. Se obține o reticulare unică pe suprafață și astfel o apărare excelentă a rezistențelor la abraziune.

- Un alt procedeu, descris de H. Roth studiază posibilitatea pulverizării băilor de rășină pe țesătură. Din cauza dificultăților de uniformizare a pulverizării, se preconizează folosirea unei camere de atomizare închisă.

10.6.4- Procedul de aplicare prin polimerizare la
cald, în prezența unui catalizator alcalin

Unul din avantajele catalizei în mediu alcalin este acela că permite tratarea în aceeași baie a precondensatelor cu coloranții reactivi.

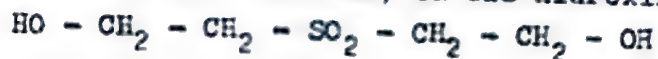
Totuși, tratamentele efectuate la temperatură înaltă, în prezența unui catalizator alcalin, provoacă pe țesăturile celulozice o îngălbenire foarte puternică, care necesită o albire ulterioară.

Catalizatorii alcalini mai utilizați sînt:

- hidroxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase
- carbonații și bicarbonații metalelor alcaline;
- săruri alcaline ca silicatul de sodiu, fosfatul de sodiu, fosfatul monoacid de amoniu;
- hidroxizii cuaternari de amoniu.

Primele rășini utilizate pentru acest procedeu au fost cele rezultate din sulfone, al căror cap de serie este divinil-sulfona. Acest produs reticulează celuloza, oferind un excelent efect de neșifonabilizare.

Totuși, ca urmare a caracterului toxic și lacrimogen, se utilizează de preferință alte sulfone, ca bis-hidroximetil sulfona:



Aplicarea acestor produse se face identic ca la procedeul de polimerizare la cald, în prezența unui catalizator acid.

Unghiurile de revenire în stare uscată și umedă sînt apropiate cu cele obținute prin procedeele în care se utilizează catalizatori acizi.

Studiind posibilitățile de aplicare a precondensatelor de uree-formol și melamină formol, prin cataliză alcalină, s-a constatat că la utilizarea bicarbonatului de sodiu sau a clorurii de amoniu ca agenți de cataliză, se obțin pe bumbac rezultate de neșifonabilizare identice, în timp ce, pe viscoză, neșifonabilizarea este net superioară prin cataliză acidă.

Incerări de folosire a carbamaților prin aceste procedee nu au oferit rezultate satisfăcătoare.

10.5.5 - Procedeu de aplicare în mediu apos, prin
polimerizare la rece, în prezența unui catalizator
alcalin

Sînt cunoscute o varietate de tehnologii care să permită tratarea negifonabilă după acest procedeu.

- G.C.Tesoro a utilizat bishidroxietil sulfona (BHES), prin polimerizare în mediu alcalin în stare umflată (50-60% apă) obținînd în final unghiuri de revenire în stare umedă excelente, dar în stare uscată asemănătoare cu ale țesăturii netratate.

- D.M.Gagarine a folosit oxisulfura de divinil, obținînd unghiuri de revenire în stare uscată bune și stabilități dimensionale superioare.

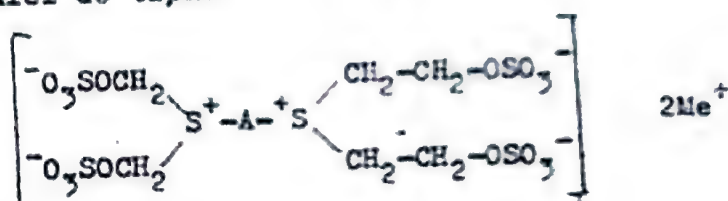
Țesătura este impregnată cu soluție de hidroxid într-primă baie și apoi printr-o soluție de oxisulfură de divinil, și depozitată apoi, la temperatura ambiantă, 8 ore. Procedul poate fi realizat și într-o singură baie.

- D.M.Dorset obține o creștere a unghiului de revenire în stare umedă, folosind 2-vinil sulfonil etanol

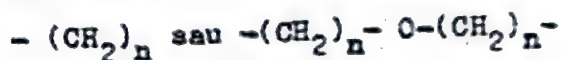


printr-o aplicare în două băi și o depozitare de numai o oră.

Tot astfel, înlocuind această substanță prin compuși polisulfonici de tipul:



unde A este un compus liniar cu formula:



sau aromatic:



a obținut îmbunătățiri modeste ale unghiurilor de revenire în stare uscată, dar excelente în stare umedă (de la 150°, la 260°)

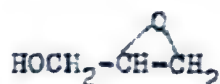
- Un alt procedeu de aplicare preconizează utilizarea de diclorhidrină sau epiclorhidrină, catalizate cu soluții de săruri alcaline sau hidroxid de sodiu.

Produsele cele mai utilizate sînt:

1,3-diclor-2-propanol: $\text{ClCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl}$

2,3-diclor 1-propanol: $\text{HOCH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$

epiclorhidrina:



De obicei, tehnologia de aplicare este următoarea:

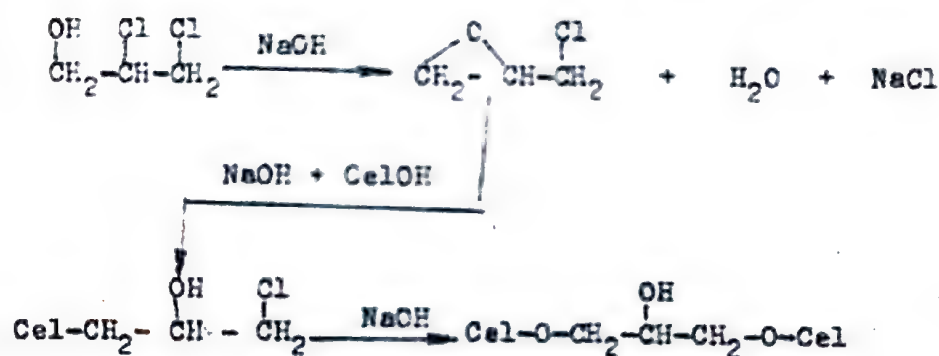
- Impregnarea țesăturii cu agenți de reticulare (unul din cele trei produse de mai sus, sau un amestec de două produse), cantitatea de reticulant depusă fiind de cca.15%.

- Tratarea țesăturii cu soluție apoasă care conține 10% NaOH și agent de înmuiere; grad de stoarcere 70%.

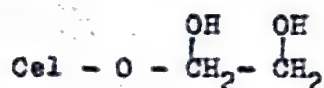
- Depozitarea țesăturii, ferită de evaporare, 12 ore.

- Spălare finală.

Reacțiile care au loc urmează mecanismul următor:



În cazurile în care condițiile de reacție nu sînt respectate, pot avea loc reacții secundare, mai ales cu formarea unui compus monofuncțional, care nu aduce o îmbunătățire a gîfonabilității:

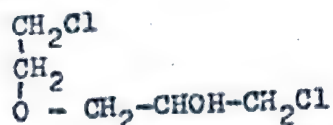


Acest procedeu de aplicare, care stă la baza procedurii „Bel-o-fast”, prezintă în final, reveniri foarte bune în stare umedă, reveniri medii din gîfonare în stare uscată, scăderi de rezistență relativ mici, comportare excelentă la spălare și clorare.

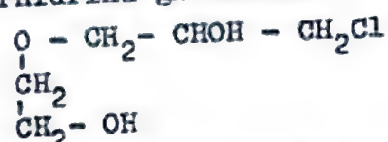
- Tot în scopul realizării procedurii de polimerizare în mediu alcalin, pe fibre celulozice în stare umflată, au mai

fost experimentate și alți derivați de cloroalchil, ca de exemplu:

-Epiclorhidrina glicerinei cu monoclorhidrina etilen glicolului (raport 1/1):

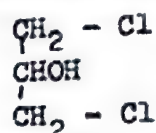


-Epiclorhidrina glicerinei cu etilen glicol (raport 1/1)



-Epiclorhidrina glicerinei cu etilenglicol (în rapoartele 1,5/1 și 1,75/1)

-Diclorhidrina glicerinei:



Aplicarea acestor substanțe se realizează din dispersii apoase (350 g/l), catalizatorul fiind adus în contact cu țesătura într-o a doua baie. Depozitarea se realizează la temperatura ambiantă, de la 6 - 16 ore.

10.6.6 - Alte variante de polimerizare în mediu alcalin

O variantă tehnologică, care permite obținerea unor rezultate bune și uniforme este următoarea:

- Fularderea țesăturii cu o soluție de hidroxid de sodiu de concentrații care să permită depunerea de 0,5-4%;
- Uscare până la o umiditate remanentă de 3-12%;
- Refularderea într-o baie care conține epiclorhidrina, cantitatea de produs depusă este de 4-12%;
- Depozitarea la 60°C, timp de 6 ore.

Acest procedeu, apropiat celui de vopsire Pad-Roll este utilizat în mică măsură.

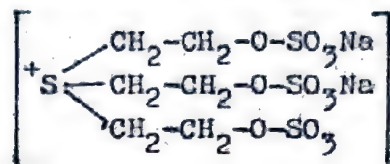
10.6.7 - Procedul prin dublă polimerizare

Pentru realizarea acestui procedeu, pot fi avute în vedere următoarele posibilități:

- Utilizarea unei rășini care are două grupe reactive diferite, capabile de a se lega cu celuloza prin procedee de polimerizare diferite, de exemplu N-metilol-acrilamida;
- Aplicarea la o singură rășină a două polimerizări

similare, care conduc însă la grade de reticulare diferite;

- Utilizarea a două rășini diferite, din care una reacționează în mediu acid, în timp ce cealaltă nu reacționează cu celuloza de cît în mediu alcalin. Această posibilitate este utilizată în special în procedeul Teb-X-Cel, în care rășina de bază este o sare disodică a tri-B-sulfatului de etil sulfoniu:



În general, pentru a îmbunătăți unghiurile de revenire în stare uscată, se adaugă și altă rășină convențională, ca de exemplu, rășini pe bază de imidazolidonă.

Se menționează următoarea tehnologie:

- impregnare cu agenții de negifonabilizare în prezența unui catalizator acid (clorura de zinc);
- uscare intermediară;
- polimerizare la 150°C, timp de 1-3 min;
- spălare în lățime, cu o baie alcalină
- clătire finală

Acest tratament de negifonabilizare s-a experimentat și prin utilizarea diferitelor rășini cloro-alchil, de tipul:

- 1-monoclorhidrina glicerinei și etilenglicol (raport 1/1)
- 2-epiclorhidrina glicerinei și etilenglicol (raport 1/1)
- 3-epiclorhidrina glicerinei și etilenglicol (raport 1,5/1)
- 4-epiclorhidrina glicerinei și etilenglicol (1,75/1)
- 5-diclorhidrina glicerinei.

Substanțele menționate au fost utilizate concomitent cu o rășină termosensibilă clasică, pe bază de hexametilol melamină și dimetiloletilenureea, în următoarele proporții:

- rășină cloro-alchil 35%
- rășină termosensibilă - 5%
- clorură de magneziu - 1,3%.

În urma tratamentelor aplicate, țesătura va prezenta următorii indici, menționați în tabelul 10.7.

De asemenea, creșterea cantității de produse bifuncționale în baia de tratare îmbunătățește sensibil rezistența la abraziune (figura 10.17)

Tabelul 10.7

	Unghiul de revenire uscat		Unghiul de revenire umed		Rezistența la rupere		Rezistența la abraziune		Efectul Wash and wear	
	6 h	16 h	6 h	16 h	6 h.	16 h.	6 h.	16h.	6h.	16h.
Depozitare	6 h	16 h	6 h	16 h	6 h.	16 h.	6 h.	16h.	6h.	16h.
Netratată	104		142		70		560		1-2	
Formula 1	252	238	262	264	45	46	236	269	5	5
Formula 2	142	188	156	266	62	53	500	377	3	4
Formula 3	230	232	288	282	50	49	553	528	4-5	4-5
Formula 4	236	232	284	274	48	50	628	705	5	5
Formula 5	236	228	248	258	50	50	193	431	4-5	4-5

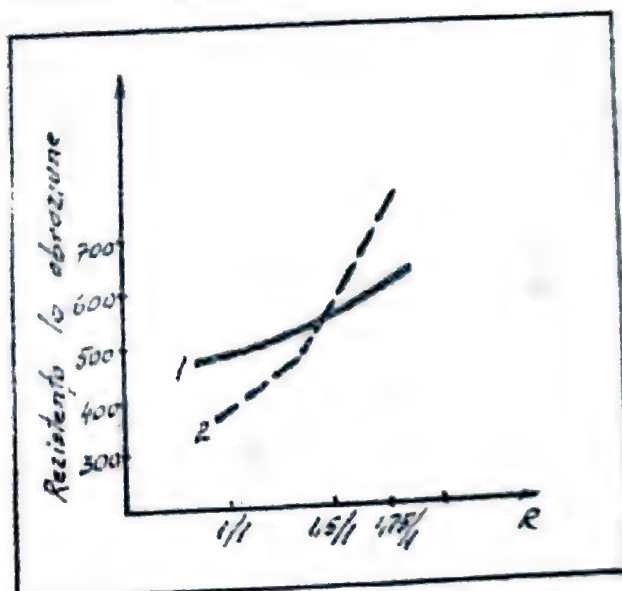


Fig. 10.17 - Influența raportului epichlorhidrină/glicol, asupra rezistenței la abraziune:

- 1 - depozitare 6 ore
- 2 - depozitare 16 ore.

Unul din avantajele majore ale acestui procedeu este creșterea considerabilă a rezistenței la clor și la hidroliza acidă a rășinilor termosensibile sau reactive, utilizate concomitent cu reactivii cloro-alchil. După 10 tratamente de spălare alcalină la 100°C - clorare - uscare și după 10 tratamente compuse din spălare alcalină la 100°C - hidroliză acidă - uscare, se constată diferențe foarte mici față de proba netratată.

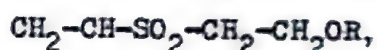
În tabelul următor sînt prezentate aceste rezultate, obținute prin utilizarea reacțanților de tipul cloro-alchililor corespund formulelor 3 și 4.

Tabelul 10.8

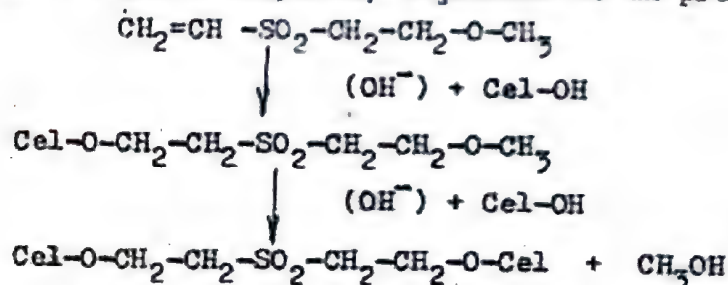
	Rezistența la rupere după cicluri de spălare-uscare-clorare.				Rezistența dinamometrică după cicluri de spălare-hidroliză acidă-uscare.			
	Iniți al	1 ci-clu	5 ci-cluri	10 ci-cluri	Ini-țial	1 ci-clu	5 ci-cluri	10 ci-cluri
Formula 3	50	46	43	43	50	45	47	45
Formula 4	49	44	44	44	49	44	46	47

În procedeele de nesifonabilizare cu dublă polimerizare, mai pot fi folosite și produse cu mai multe grupe reactive, capabile să reacționeze cu celuloza cu formare de punți eterice, în însă în condiții diferite.

Studiind utilizarea sulfonelor asimetrice bifuncționale de forma:



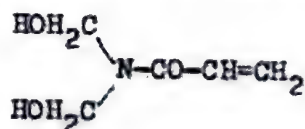
R fiind o grupare alchil sau hidrogen, s-a constatat că în prezența apei, aceasta poate reacționa cu celuloza, prin gruparea vinilică, în mod asemănător unui reactant monofuncțional. Prin utilizarea unui catalizator și sub acțiunea temperaturii, reticularea se poate completa, obținându-se un produs bifuncțional:



Totuși, produsele cele mai folosite sînt metilol-acrilamidele (sub formă de mono sau dimetilol acril amida):



monometilol acrilamida



dimetilol acrilamida

Tehnologia de aplicare a acrilamidelor este următoarea:

- Împregnarea țesăturii celulozice într-o baie care conține metilol acrilamida și un catalizator acid, uscare și polimerizare la 150°C.

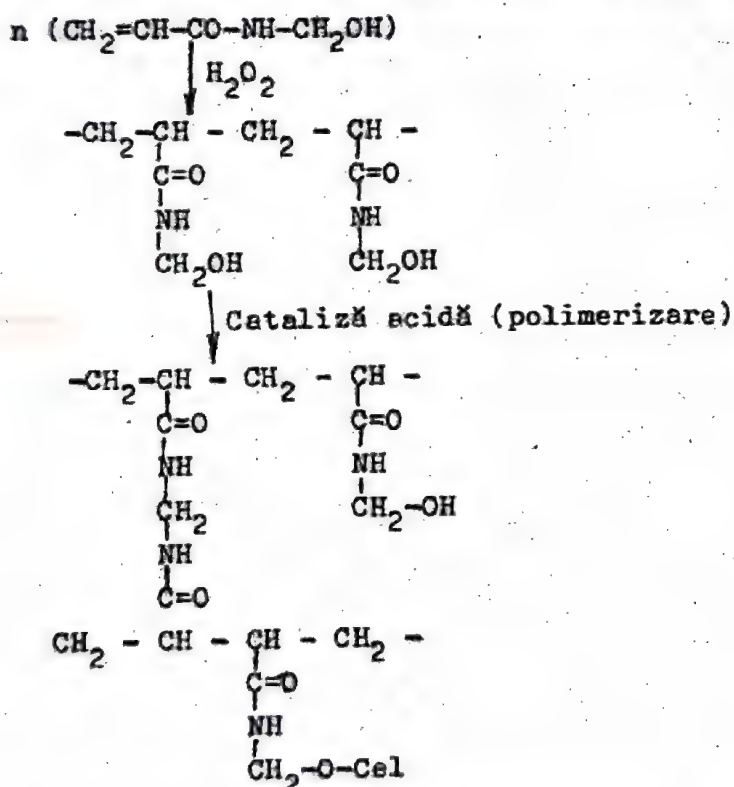
Se produce o primă reticulare a celulozei, pusă în evidență prin regterea sensibilă a greutateii țesăturii tratate, fără însă a se remarca o ameliorare a gîfonabilității.

După această fază, țesătura se reîmpregnează cu soluția de catalizator alcalin, după care este tratată termic la 150°C, cînd are loc formarea celei de a doua punți eterice între metilol acrilamidă și celuloză.

Această reacție este mai evidentă, cînd a doua polimerizare este realizată sub presiune.

O altă posibilitate de realizare a reacției grupelor vinilice ale metilol acrilamidei constă în utilizarea catalizatorilor pe bază de peroxizi, ca apa oxigenată sau persulfatul de amoniu.

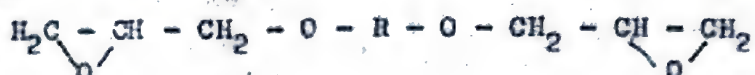
În aceste cazuri reacțiile se desfășoară conform schemei:



Se formează astfel o rășină tridimensională, obținîndu-se și o neșifonabilitate convenabilă, fără a fi excepțională. Persulfatii acționează ca și catalizatorii acizi, provocînd reacții ale grupelor metilol cu grupele hidroxilice ale celulozei.

10.6.8 - Procedeul de aplicare din solvenți, cu polimerizare la temperatură înaltă

Unul din primele procedee menționate în literatură este acela preconizat de Shell, pentru utilizarea rășinilor epoxidice. El constă în dizolvarea unei rășini epoxidice, ca de exemplu:



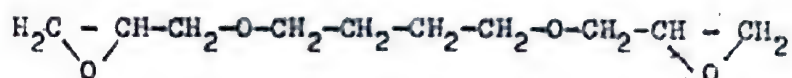
(R fiind un radical hidrocarbonat al fenolului), într-un solvent miscibil cu apa (de exemplu alcool izopropilic), cu care se amestecă în proporțiile: 100 p. rășină; 140-120 p. alcool izopropilic; 420-140 p. apă; 20 p. catalizator.

Tesătura impregnată în această baie este stoarsă pînă la o umiditate de 60-65%, uscată la temperatura de 60°C și tratată termic 5 minute la 160°C.

Prin acest procedeu, Shell menționează creșterea unghiurilor de revenire cu 52,8% și scăderea rezistenței la purtare, cu 22,4%.

Ruth R. Benerito, Beverly G. Webre au studiat în mod deosebit reacțiile rășinilor epoxidice bifuncționale, pe celuloză.

Cu primul produs analizat: diglicidil eterul diolbutanului:



dizolvat în metanol și polimerizat în mediu acid, catalizator fluoboratul de zinc, ei constată, variind temperatura de polimerizare, existența a două puncte optime, care produc unghiuri de revenire maxime, atât în stare uscată, cît și la umezire (10.18)

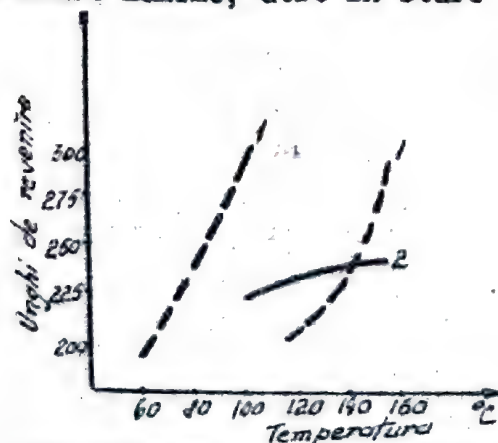


Fig. 10.18 - Variația unghiurilor de revenire în stare uscată, în funcție de temperatura de polimerizare.

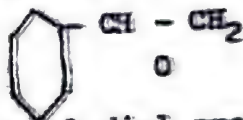
- 1 - procedeu de aplicare din solvenți;
- 2 - aplicare din soluții apoase.

Unghiurile de revenire în stare uscată și umedă cresc, în funcție de durata și temperatura de polimerizare; din punct de vedere al scăderii rezistenței se observă rezultate diferite, în funcție de temperatura de polimerizare, conform tabelului 10.9.

Tabelul 10.9

	Unghiul de revenire uscat		Unghiul de revenire umed		Rezistența la abraziune		Rezistența dinamometrică	
	100°	150°	100°	150°	100°	150°	100°	150°
Temperatura de polimerizare								
Diglicidil eterul diol butanului, în soluție apoasă	227	242	223	248	52,4	37,9	68,3	56,5
Diglicidil eterul butanului, în soluție de metanol	309	262	306	283	37,3	35,1	64,9	50,5

Rezultate asemănătoare au fost obținute și la folosirea dioxil de vinil ciclohexan:



și cu diglicidil eter al diol propanului, în ambele cazuri, ca catalizator fiind fluoboratul de zinc.

10.6.9 - Procedee de aplicare din solvenți, cu polimerizare la temperatura ambiantă

Aceste procedee pleacă de la 1,3 dicloro-2 propanol și de la esterii acestuia (acetic, propionic, butiric).

Tratamentul se realizează astfel:

- impregnarea țesăturii cu rășină dizolvată în tetraclorură de carbon, cantitatea de rășină depusă fiind 5-40%;
- uscare timp de o oră la temperatura ambiantă, pentru eliminarea solventului;

- polimerizarea la temperatura ambiantă, în prezența unui catalizator alcalin (soluție 20% NaOH), timp de 4 ore.

Tratamentul este terminat cu operațiile de spălare, acidulare, clătire, pentru eliminarea alcalinității.

Se obține o creștere a unghiului de revenire în stare

umedă, în timp ce unghiul de revenire în stare uscată, descrește.

Compuşii epoxi şi halogenhidrinele catalizate cu soluţii puternic alcaline, la temperatura ambiantă, conduc la înrăutăţiri ale unghiurilor de revenire în stare umedă şi o creştere a reprizei (fig.10.19)

Creşterea lungimii lanţurilor grupei esterice (deci a greutatei moleculare) provoacă de asemenea diminuarea unghiului de revenire în stare umedă, concomitent cu reducerea pierderilor de rezistenţă a ţesăturilor (fig. 10.20)

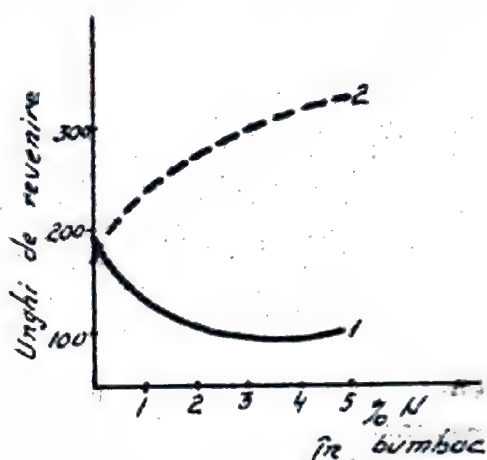


Fig.10.19 - Variația unghiurilor de revenire, în funcție de cantitatea de rășină depusă
1 - în stare uscată ;
2 - în stare umedă.

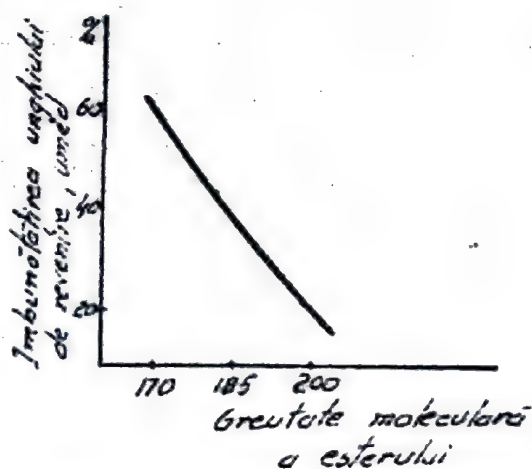
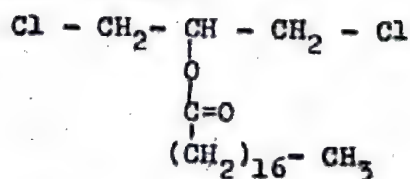


Fig.10.20 - Variația unghiurilor de revenire în stare umedă, funcție de greutatea moleculară a esterilor.

Un studiu suplimentar, realizat prin folosirea esterilor diclor-propanului, nu a evidențiat îmbunătățirea indicilor de neșifonabilizare, dar a condus la creșteri importante ale rezistenței la abraziune.

Astfel, cu esterul stearil:



s-au obținut creșteri masive ale rezistenței la abraziune.

10.5.10 - Alte procedee de aplicare din solvenți

S-a studiat posibilitatea obținerii de țesături de bumbac nefonabile, prin esterificarea cu cloruri ale acizilor mono funcționali cu catenă lungă. Procedeu de aplicare constă în impregnarea materialului preuscat cu o soluție de clorură a unui acid (exemplu clorură de stearil) într-un solvent (dimetil formamida), la temperatura de 60° , un timp determinat (conform tabelului următor):

Tabelul 10.10

Durata de reacție	Unghiul de revenire	Unghiul de revenire
	în stare uscată	în stare umedă
30 minute	225	185
60 minute	238	211
90 minute	248	203
180 minute	242	207
270 minute	232	190
360 minute	224	203
Netratată	190	147

Alte cercetări înregistrează la compuşii monofuncționali o îmbunătățire a unghiurilor de revenire, odată cu creșterea greutatei moleculare a acestora (fig. 10.21)

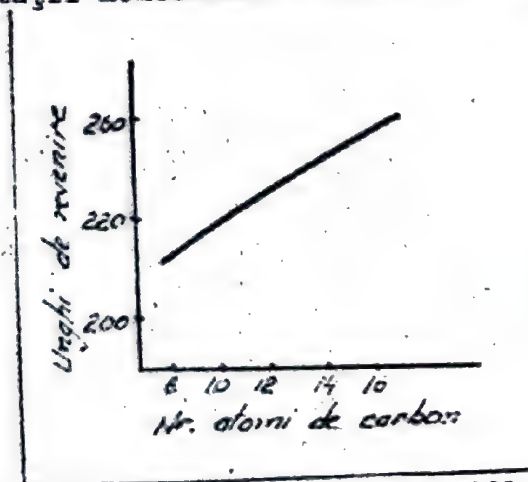


Fig. 10.21 - Influența lungimii lanțului molecular, asupra unghiului de revenire în stare uscată.

În general, concluziile asupra folosirii clorurilor acizilor monofuncționali, prin procedeele cu solvenți, sînt:

- unghiul de revenire în stare umedă crește de la produsele cu 8 atomi de carbon, pînă la 18 atomi de carbon în moleculă;

- unghiul de revenire în stare uscată e superior celui

în stare umedă, în cazul produselor cu catene saturate;

- prezența unei grupe hidroxilice sau a unei legături duble îmbunătățește proprietățile nefonabile ale țesăturii.

Astfel, cu clorura acidului linoleic se obțin unghiuri de revenire în stare uscată de 301° și în stare umedă de 288° .

- gruparea fenil contribuie la o ameliorare sensibilă a unghiurilor de revenire.

10.6.11 - Procedeu de aplicare în fază de vapori

Dacă aplicarea pe materialele textile a tratamentelor în fază de vapori este cunoscută de mult timp, utilizarea rășinilor termosensibile sau reactive după acest procedeu nu a căpătat o mare importanță, de cît în ultimii ani.

Au fost găsite cinci clase de reacții, care pot interveni în apretarea în fază de vapori, pentru modificarea fibrelor celulozice: alchilare, esterificare, reticulare, polimerizare, grefare

Cu toate acestea, pînă în prezent, cercetările de laborator referitoare la îmbunătățirea unghiurilor de revenire din gîfonare, au fost făcute numai asupra reticulării, în cea mai mare parte asupra utilizării formaldehidei gazoase.

Celelalte clase de reacții au fost studiate pentru alte tratamente, ca:

- apreturi hidrofuge, obținute prin aplicarea pe țesături a monomerilor de clorsilane;

- apreturi anti-murdărire, oleofuge sau hidrofuge, obținute prin grefarea pe bumbac a unui perfloro-acrilat, în prezența azotatului de amoniu ca inițiator;

- apreturi ignifuge sau fungicide, obținute prin esterificare.

Aceste noi metode de aplicare prezintă următoarele avantaje:

- posibilitatea de a controla localizarea reacției în fibră, prin preconditionarea sau preimpregnarea bumbacului;

- posibilitatea formării de polimeri chiar în structura fibrei; în locul aplicării unui singur strat pe suprafața produsului, cum se obține în cazul folosirii polimerilor preformați;

- posibilitatea utilizării produselor pure, care nu conțin nici solvent, nici emulgator, nici stabilizator;

- posibilitatea obținerii de apreturi noi permanente,

păstrînd în același timp rezistențele dinamometrice și la abraziune superioare celor obținute prin utilizarea metodelor de aplicare convenționale;

- posibilitatea limitării consumului de produse, restrîngînd reacția numai la modificări de suprafață, ca în cazul hidrofugării și oleofobizării;

- posibilitatea utilizării unei scări de temperatură largi pentru modificarea celulozei, micșorînd astfel la maxim degradarea fibrelor.

Primul produs care a fost utilizat prin această metodă a fost formaldehida. Acest reactiv chimic, care stă la baza celor mai multe rășini textile, nu a avut pînă în prezent utilizare, datorită mirosului și volatilității sale.

Prin procedeul de aplicare în fază de vapori, H.Guthrie preconiza următoarea tehnologie:

- impregnarea țesăturii cu o soluție apoasă de formol;
- uscare;
- expunerea țesăturii în atmosferă de vapori de acid formic, la 60°C .

Pentru realizarea neșifonabilizării s-a folosit inițial un amestec de paraformaldehidă și acid clorhidric sub formă de pudră. Această pudră este introdusă în recipientul de evaporare, în care țesătura este menținută 20 - 30 ore. Pentru o cantitate de 0,48% formol depusă, Guthrie a găsit unghiuri de revenire în stare uscată și umedă, de $280-300^{\circ}$, dar și scăderi ale rezistenței, cu cca. 50% (fig.10.22)

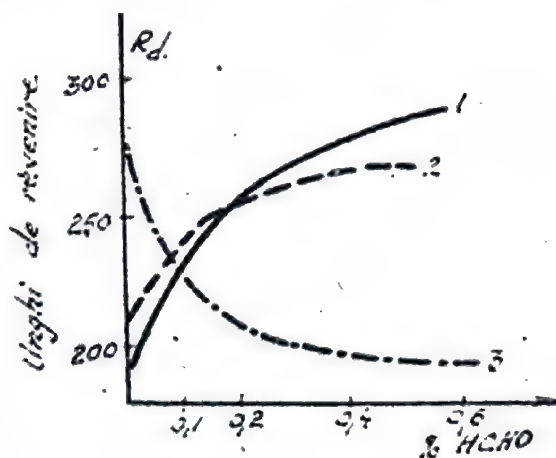


Fig.10.22 - Influența cantității de formol fixată, asupra indicilor:

1-unghi de revenire în stare uscată;
2- unghi de revenire în stare umedă;
3 - rezistența dinamometrică

Pornind de la rezultatele obținute de Guthrie, a fost cercetată influența diferiților factori, în cazul unui sistem în care țesătura este tratată într-o cameră izolată cu vapori de formaldehidă și acid clorhidric, care se introduc separat, în proporții determinate.

Astfel, figura 10.23 ilustrează influența temperaturii în acest sistem, iar figura 10.24 influența duratei.

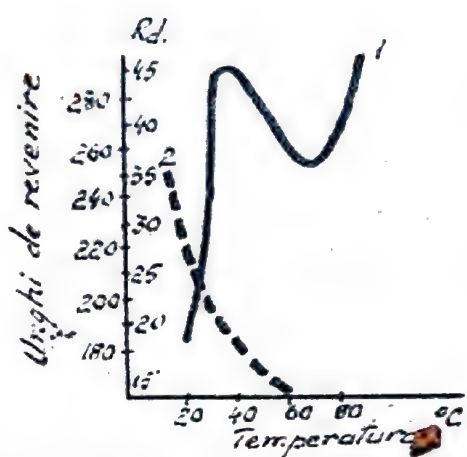


Fig. 10.23 - Influența temperaturii asupra indicilor țesăturii:
1 - unghi de revenire în stare uscată;
2 - rezistența dinamometrică.

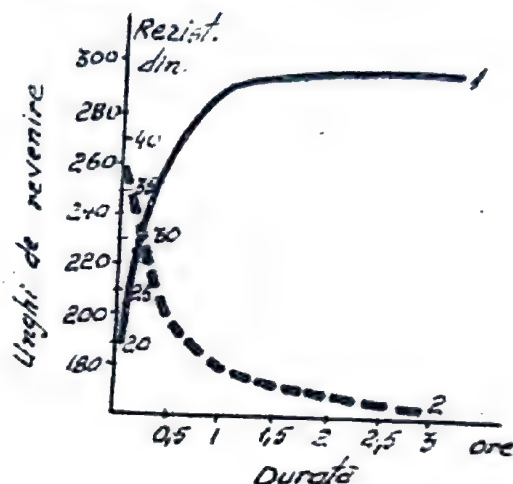


Fig. 10.24 - Influența duratei asupra indicilor:
1 - unghi de revenire în stare uscată;
2 - rezistența dinamometrică.

De asemeni, o influență mare o exercită umiditatea conținută de țesătură, în timpul expunerii (fig. 10.25)

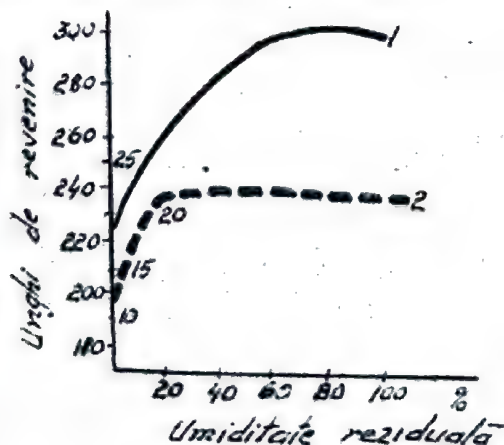


Fig. 10.25 - Influența conținutului de umiditate, asupra indicilor:
1 - unghi de revenire în stare uscată;
2 - rezistența dinamometrică.

S-a constatat că rezistențele dinamometrice nu sînt modificate la expuneri între 20% și 100% umiditate relativă, în timp ce unghiurile de revenire variază foarte mult.

Apreturile astfel obținute prezintă următoarele avantaje:

- permanență excelentă la spălări și hidroliză acidă;
- reprima bumbacului tratat este afectată foarte puțin în raport cu reprima bumbacului netratat.

Folosindu-se prin același procedeu, conform studiilor lui G.R.Ferrante, epiclorhidrina în fază de vapori, în prezența fluoboratului de zinc, drept catalizator, s-au obținut următoarele rezultate:

Tabelul 10.1

	Unghiul de re- venire în sta- re uscată	Unghiul de re- venire în sta- re umedă
Expunere 5 minute la vapori de epiclorhidrină	231	239
Expunere 5 minute la vapori de epiclorhidrină, urmat de tratament cu NaOH	238	289

Rezultate foarte bune, mai ales pentru unghiuri de revenire în stare umedă au fost obținute și prin tratarea cu divergi compusi amidici, urmată de expunerea la vapori de formaldehidă, catalizată de acid formic (tabelul 10.12)

Tabelul 10.12

	% creștere în greutate	Unghiul de de reveni- re în sta- re umedă	Unghiul de revenire în stare uscată
-Uree	13,0	152	150
-Etilen-uree	9,7	150	138
-Etilen-carbamat	0,4	124	97
-Formamida	0,1	126	100
-Triazona	8,0	135	118
-4,5 dihidroxi-monoureea	10,0	153	147

Capitolul 11 - PRESAREA PERMANENTA

Presarea prmanentă sau „Permanent -Press face parte din gama procedeelor care ameliorează proprietățile de confort ale materialelor textile. Prin el se conferă confecțiilor o formă permanentă, lavabilitate ușoară, recontractibilitate, rapiditate ușoară, revenire din gîfonare atît în stare uscată cît și în stare umedă indici fizico-mecanici buni, preț de cost convenabil, etc.

La baza aplicării tratamentelor „Permanent Press” a stat realizarea plasticizării bumbacului prin acetilare, realizată de E.M.Buras, S.R.Hobart, A.S.Cooper. Totuși, realizarea plisurilor permanente nu a fost posibil de realizat industrial, de cît după folosirea produselor capabile să ia forme impuse sub acțiunea temperaturii și a presiunii.

În acest scop au putut fi utilizate două clase de produse:

- rășinile termoplastice;
- rășinile termosensibile, sau reactive.

Rășinile reactive prezintă față de primele următoarele avantaje, care le fac preferabile în realizarea obiectivelor acestui procedeu:

- conferă țesăturilor o bună negifonabilitate și o permanență a cutelor realizate;
- conferă permanență la spălare a efectelor;
- se stabilesc legături covalente între rășină și fibrele celulozice;
- puncte de înmuiere la temperaturi mult mai ridicate de cît cele prezentate de rășinile teroplastice.

Procedeul de aplicare descris consta în următoarele:

- Impregnarea țesăturii într-o soluție ce conține precondensatul de uree-formol sau metilol-melamină, catalizator emolient;

-Stoarcere 70-80%;

-Uscare la 90-95°C (pentru a evita polimerizarea rășinii); Umiditatea remanentă în țesătură după uscare trebuie să fie între 2-8%.

- După confecționare se realizează o plisare, la presiune și temperatură (pentru îmbrăcăminte ușoară și medie: 15

minute la 175-215°C, pentru îmbrăcăminte grea, 15-20 minute, la 220-230°C.

Astăzi există numeroase procedee de realizare a efectului de presare permanentă, în funcție de tehnologia adoptată și de agenții de reticulare folosiți.

11.1 - Procedee „Post-condensare” - (Post-Cure)

Tehnica acestor procedee, cu polimerizare „întârziată”, constă în tratarea materialului textil cu o rășină reactivă care reticulează celuloza numai în anumite condiții, uscare și depozitarea materialului, urmărindu-se ca reticularea cu celuloza să se producă abia după confecționare, în momentul presării sau a unei confecționări ulterioare.

Pentru realizarea procedeului a fost necesar de soluționat următoarele probleme:

- alegerea rășinii;
- alegerea catalizatorului;
- stabilirea condițiilor de tratare.

Dintre posibilitățile de rezolvare tehnologică a acestei tehnici se cunosc:

11.1.1 - Procedeul Koratron

Acest vechi procedeu, răspândit în S.U.A. constă în următoarele operații:

La apretor:

- fularare într-o baie care conține agentul reactant și catalizatorul;
- uscare la temperatură joasă;
- eliminarea contracției;
- depozitare.

La confecționer:

- depozitare;
- confecționare;
- depozitare;
- plisare permanentă (prin presare);
- polimerizare la temperatură înaltă.

Alegerea rășinii este în funcție de condițiile impuse materialului și de condițiile speciale de tratament.

Prima caracteristică impusă rășinii este stabilitatea în stare nepolimerizată. Tesătura sensibilizată, care conține o rășină și un catalizator este depozitată înainte de confecționare.

onare; este de dorit ca în acest timp (care poate dura și luni), să nu se producă nici o modificare datorită polimerizării.

H.B.Golstein și J.M.May au studiat comportarea la depozitare a mai multor rășini obținute plecându-se de la grupări chimice diferite:

- dihidroxi-etilen-uree (DMDHEU)
- etilen-uree (DMEU)
- pe bază de uretane
- pe bază de triazine,

și au găsit următoarele rezultate privind efectul depozitării asupra păstrării cutelor:

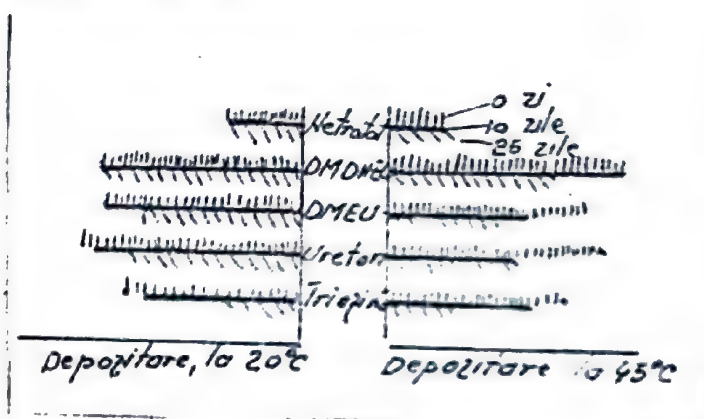


Fig. 11.1- Efectul duratei de depozitare asupra permanenței cutelor.

Se remarcă că dimetilol dihidroxi-etilen ureea prezintă o stabilitate la depozitare superioară, chiar la temperatura de 43°C . În cazul folosirii carbamaților se constată o scădere considerabilă a conținutului de azot și formol în fibră, după o durată de depozitare mai mare, deși gradul de negifonabilizare rămâne intact. Această pierdere în timpul depozitării explică necesitatea depunerii unei cantități în exces de rășină pe material, 6% în loc de 4%.

Si în alegerea catalizatorului intervin mai mulți factori

- să evite condensarea rășinii în timpul depozitării;
- să fie suficient de puternic pentru a realiza polimerizarea perfectă a rășinilor, condiție esențială pentru obținerea unui apret rezistent la clorare, hidroliză acidă și spălări alcaline;
- să nu favorizeze apariția mirosului la depozitare sau în cursul polimerizării;
- să nu afecteze gradul de alb și nuanța vopsirilor;
- să nu degradeze materialul textil.

R.M.Kullman, R.M.Reinhardt au testat următorii catalizatori: azotatul de zinc, clorura de magneziu și clorhidratul de 2-amino 2-metil 1-propanol ($R-NH_2HCl$) asupra dimetilol etilen ureii și dimetilol etil carbamatului, obținând următoarele rezultate: (tab.11.1)

Tabelul 11.1

	Rășina	DMEU			DMEC		Netra-	
	Catalizator	$Zn(NO_3)_2$	$MgCl_2$	RNH_2HCl	$Zn(NO_3)_2$	$MgCl_2$	$RNH_2^{tat}HCl$	HCl
Fulondare - Uscare - polimerizare	% N_2	1,43	1,33	1,39	0,69	0,67	0,67	
	Unghi de re venire	286	284	279	264	258	262	189
	Rezistența la abraziune	880	900	887	793	893	820	2087
	Rezistența dinamometrică	31,2	29,3	33,8	32,1	35,3	32	52,5
	% rezistență după clorare	100	98	94	99	104	104	96
Fulondare - Uscare - depozitare 85 zile	% N_2	1,48	1,42	1,42	0,48	0,41	0,52	
	Unghi de re- venire	262	215	223	140	144	136	189
	Rezistența la abraziune	1057	1807	1740	2394	2174	2626	2087
	Rezistența dinamometrică	44,1	53,1	46,2	50,4	49,7	51,4	52,5
	% rezistență după clorare	9	8	8	93	94	94	96
Fulondare - Uscare - depozitare 55 zile - opălare	% N_2	0,81	0,32	0,54	0,03	0,04	0,03	
	Unghi de re- venire	195	161	169	155	149	155	189
	Rezistență la abraziune	1533	1780	1673	1900	1973	1954	2087
	Rezistență dinamometrică	44,4	48,6	49,1	47,7	45,8	46,1	52,5
	% rezistență după clorare	12	10	8	9,5	100	99	96

Prin procedeul cu polimerizare întârziată clorura de magneziu oferă cele mai bune rezultate în cazul dimetilol-etilen ureea; în cazul dimetilolcarbamatului, rezultate asemănătoare oferă catalizatorii clorură de magneziu și azotat de zinc.

Dezavantajul prezentat de procedeul descris este slaba rezistență la abraziune a materialului; când rezistențele dinamometrice finale ajung la 50-60% din rezistențele inițiale, rezistențele la abraziune ajung la valori de 25-30% din valorile inițiale.

Pentru remedierea acestui dezavantaj, au fost propuse mai multe soluții:

- Adăugarea în baia de impregnare cu precindensat a unor auxiliari, „întăritori” la abraziune, ca:

- emulsii de polietilenă;
- emulsii de polipropilenă;
- emulsii de poliuretan;
- emulsii acrilice.

Compararea efectelor principalilor întăritori la abraziune este redată în tabelul 11.2

Tabelul 11.2 - Rezistențe la abraziune

		Depozitare		
		-	8 zile	o lună
Emulsie acrilică	92	164	155	97
Emulsie polietilenică	76	38	90	82
Emulsie de polipropilenă	122	173	133	181
Emulsie siliconică	153	131	156	151
Emulsie de silice	89	120	145	129
Fără întăritor	65	115	89	128
Tesătură martor	560			

- Mercerizarea înainte de tratamentul permanent-press conduce la rezistențe la abraziune mai bune.

- Grefarea de monomeri termoplastici

- Utilizarea de amestecuri cu fibrele sintetice.

W.Denyés și R.C. Forrester au studiat influențele fibrelor sintetice în amestec cu bumbacul și au constatat că proporții de poliester care depășesc 30%, prezintă rezistențe la abra-

ziune superioare, cu valori mai ridicate de cît cele prezentate de materialele netratate (fig.11.2, 11.3).

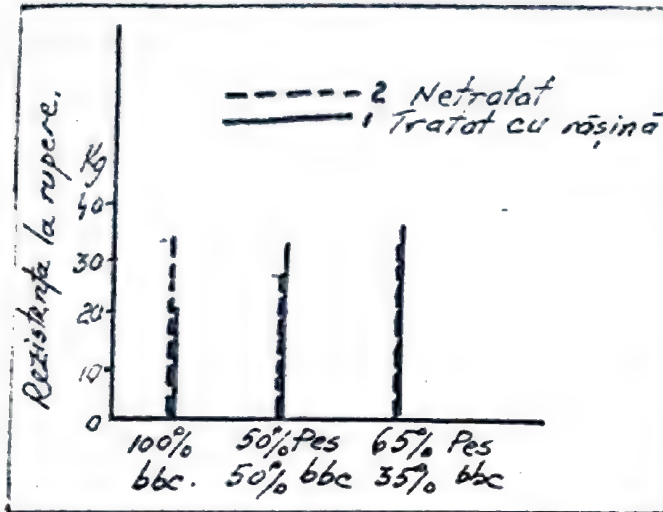


Fig. 11.2

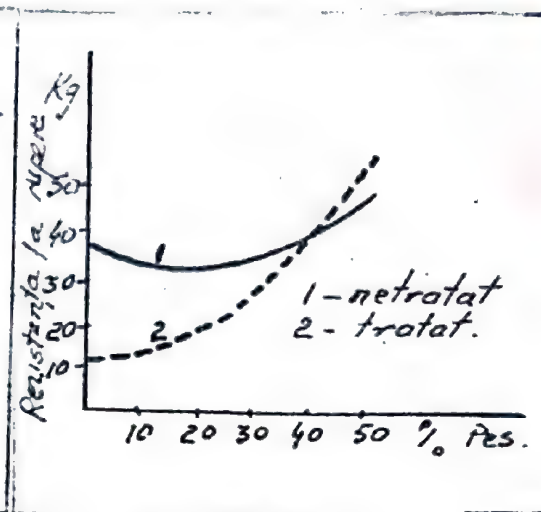


Fig.11.3

În aplicarea procedurii „Koratron” alegerea materialului prezintă o importanță deosebită. Ea este condiționată de trei factori principali:

- presarea;
- polimerizarea totală a rășinii;
- stabilitatea dimensională.

Presarea este o operație importantă, care creiază, în cazul unei operații necontrolate defecte ireversibile. Ea este legată de utilajul folosit și de sistemele de control ale acestuia.

Presarea în procedul „Koratron” constă într-o trecere sub presă timp de 15 secunde, la temperaturi cuprinse între 140 și 170°C, la forțe de presare în jur de 600 g/cm². Durata de 15 secunde a presării constă din cicluri formate de: vaporizare - 5 secunde, uscare-5 secunde, aspirare-5 secunde.

Polimerizarea totală a rășinii impune utilizarea după presare a unei etape de polimerizare, printr-un tratament termic. Se poate proceda în două moduri:

- „Batch-cure” (polimerizare discontinuă), care constă în tratarea materialului 12-15 minute la 160-170°C.
- „Continuons cure” (polimerizare continuă), materialul fiind supus unui tratament de 150-170°C, timp de 4-5 minute.

Stabilitatea dimensională legată de stabilitatea de

formă și de dimensiuni a confecției și impune folosirea unei aște de cusut speciale.

Din cele menționate rezultă condițiile optime de tratare:

- In secția de finisare: Condițiile de tratare sînt axate în mod deosebit în vederea realizării unei țesături sensibilizate, care să conțină rășina sub formă de monomer.

Condiții esențiale, în afara alegerii rășinii adecvate și a catalizatorului mai sînt:

- timpul de uscare, care este determinat de umiditatea reziduală care trebuie să fie cuprinsă între 2 și 8% peste umiditatea naturală (repriza);

- temperatura de uscare, care trebuie să satisfacă două condiții: să fie cît mai ridicată posibil, pentru a reduce timpul de trecere și o creștere a productivitate a muncii;

- să fie suficient de coborîtă, pentru a nu provoca întreruperea polimerizării.

- In secția de confecții, trebuie evitată polimerizarea integrală pentru a evita mirosul. De asemeni, o suprapolimerizare poate provoca contracția țesăturii sau sublimarea coloranților.

11.1.2 - Procedeul Fixaform

Este identic ca tehnologie și condiții de lucru cu procedeul Koratron, diferențele provenind din utilajul diferit.

11.1.3 - Procedeul „Post-cure” (Post condensare)

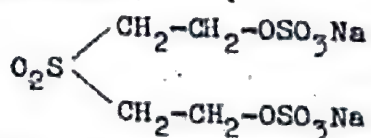
În acest procedeu se folosesc compuşii reactivi, sulfone și sulfoxizi.

Particularitatea constă în folosirea catalizatorilor alcalini (de exemplu hidroxidul de sodiu), în prezența căruia se stabilesc legături de reticulare cu celuloza.

Un tratament specific bumbacului constă în :

- impregnarea cu o soluție care conține:

- 17% sarea de sodiu a disulfatului de etil-sulfoxid:



- 4,4% sodă caustică,

- uscare la temperatură joasă; polimerizare la 160°C.

formă și de dimensiuni a confecției și impune folosirea unei aște de cusut speciale.

Din cele menționate rezultă condițiile optime de tratare:

- In secția de finisare: Condițiile de tratare sînt axate în mod deosebit în vederea realizării unei țesături sensibilizate, care să conțină rășina sub formă de monomer.

Condiții esențiale, în afara alegerii rășinii adecvate și a catalizatorului mai sînt:

- timpul de uscare, care este determinat de umiditatea reziduală care trebuie să fie cuprinsă între 2 și 8% peste umiditatea naturală (repriza);

- temperatura de uscare, care trebuie să satisfacă două condiții: să fie cît mai ridicată posibil, pentru a reduce timpul de trecere și o creștere a productivitate a muncii;

- să fie suficient de coborîtă, pentru a nu provoca întreruperea polimerizării.

- In secția de confecții, trebuie evitată polimerizarea integrală pentru a evita mirosul. De asemeni, o suprapolimerizare poate provoca contracția țesăturii sau sublimarea coloranților.

11.1.2 - Procedeul Fixaform

Este identic ca tehnologie și condiții de lucru cu procedeul Koratron, diferențele provenind din utilajul diferit.

11.1.3 - Procedeul „Post-cure” (Post condensare)

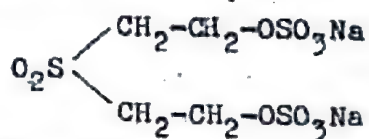
In acest procedeu se folosesc compuși reactivi, sulfone și sulfoxizi.

Particularitatea constă în folosirea catalizatorilor alcalini (de exemplu hidroxidul de sodiu), în prezența căruia se stabilesc legături de reticulare cu celuloza.

Un tratament specific bumbacului constă în :

- impregnarea cu o soluție care conține:

- 17% sarea de sodiu a disulfatului de etil-sulfoxid:



- 4,4% sodă caustică,

- uscare la temperatură joasă; polimerizare la 160°C.

11.1.4 - Posibilități de îmbunătățire a rezistenței la abraziune

Pentru remedierea acestui defect s-au propus diferite metode:

- A.S.Cooper, A.M.Wolker au propus realizarea unui tratament Permanent-Press, plecând de la o țesătură care prezintă alternativ, zone cu densitate mare de reticulare între celuloză și rășină și zone cu densitate mică de reticulare. Realizarea acestui fapt a fost realizat prin inducția unei băi de rășină, pe una din fețele țesăturii.

Procedeul de aplicare utilizat în acest caz este:

- Realizarea unei băi de rășină care conține catalizatorul și un agent convențional de aglutinare;
- Inducția rășinii pe una din fețele țesăturii, cu ajutorul unui dispozitiv cu raclu;
- Uscarea și polimerizarea, identice cu cele din procedeul clasic.

O comparație între indicii materialului tratat prin procedeul clasic și acesta, prezintă următoarele date:

Tabelul 11.3

Indici	Țesătură netratată	Tesătură tratăă clasic (fulardare	Tesătură tratăă prin in- ducție
Unghi de revenire în stare uscată	150	285	268
Unghi de revenire în stare umedă	144	261	263
Rășină depusă (% substanță uscată)	0	8,7	3,9
Rezistența dinamometrică, urzeală	72	31	45
Rezistența la purtare	1265	690	450
Abraziune, pe fața neindusă	1520	600	2470
Abraziune, pe fața indusă	-	850	1750

Se observă o îmbunătățire a rezistenței la abraziune, chiar față de țesătura netratată.

- Efecte similare se obțin și dacă se procedează astfel:
 - Impregnare în condiții obișnuite, cu soluția de agent de tratare, cu catalizator acid;
 - Uscare;

- Depunerea pe una din fețele țesăturii a unui produs care anulează acțiunea catalizatorului, ca de exemplu, carbonatul de sodiu sau ureea.

În acest caz se obțin următoarele îmbunătățiri:

Tabelul 11.4

Produse adăugate	Unghiuri de revenire		% rămase după după abraziune
	stare uscată	stare umedă	
0,1% Na_2CO_3	278	271	28
0,5% Na_2CO_3	276	254	30
1% Na_2CO_3	264	273	32
5% Na_2CO_3	249	223	37
1% uree	256	268	25
2% uree	259	264	27
4% uree	256	250	32
6% uree	234	257	43
Procedeu clasic	285	268	17

- Una din posibilitățile interesante de realizare a unui apret selectiv, are la bază fenomenul de migrare a acestuia, în timpul uscării.

După fulardarea într-o soluție de rășină, țesătura se usucă pe o suprafață de contact. Se produce o migrare a agentului spre fața încălzită și o îmbunătățire sensibilă a rezistenței la abraziune.

Tabelul 11.5

Durata de contact la 200°C	Unghiuri de revenire		Rezistența la abraziune
	uscat	umed	
-	145	131	2600
5 secunde	143	131	2420
10 secunde	149	128	2990
15 secunde	145	128	3840
30 secunde	141	123	4240
60 secunde	146	125	3250

11.2 - Procedee de realizare a „Permanent-Press” prin precondensare („Pre-Cure”)

Specificul acestor procedee este realizarea reacției de polimerizare integral în secția de finisare, Rășina formată trebuie să devină plastică sub acțiunea vaporilor și a căldurii, pentru a putea fi astfel, modelată prin presare.

Astăzi există numeroase procedee de realizare a efectului de presare permanentă prin precondensare.

- Procedeul Sharp-Shape, aplicat în special la amestecurile 75% bumbac + 25% poliamidă, constă în polimerizarea rășinii în secția de finisare, o pre-presare a îmbrăcămintei la o presă convențională cu abur și o presare definitivă la 230°C, 20 - 25 secunde.

- Procedeul Cone-Press constă în aburirea confecției, în locul pliurilor, cu o soluție specială (Cone-Press-Solution), în scopul ruperii legăturilor dintre celuloză și rășină. Aceste legături sînt apoi refăcute în timpul presării la 160°, 3 min.

- Procedeul Never-Press implică o combinație între calitățile fizico-mecanice ale firelor și finisarea specială cu rășini. Tesăturile sînt echilibrate, într-un mod bine stabilit, în urzeală și în bătătură, cu precizie, care permite apoi polimerizarea, la o presă normală.

O variantă a acestui procedeu, în special pentru amestecurile cu componente acrilice, nu impune utilizarea unei rășini; realizarea efectului se datorește termoplasticității componentei sintetice.

- Procedeul Wet-Cure constă în fixarea în țesătura de bumbac, în stare umedă, a două rășini diferite; una cu capacitate mare de autocondensare (termoreticulabilă) și cealaltă de reticulare a celulozei (reactivă). Rășina termoreticulabilă conferă materialului o rezistență bună, în timp ce rășina reactivă realizează efectul de stabilizare.

După fixare în stare umedă, cele două rășini pot da o formă definitivă și stabilă, după un tratament la temperatură înaltă.

Principalele rășini utilizate sînt: rășina pe bază de triazină-formol (termoreticulabilă) și triazonele, carbamații, imidazolidonele (agenți reactivi).

O comparație între rezultatele obținute prin procedeul „Post-Cure” și „Wet - Cure”, arată că pentru efecte de neșifonabilizare și de presare permanentă identice, se înregistrează următoarele pierderi de rezistență la abraziune: 63% în procedeul „Post - Cure” și numai 37% în procedeul „Wet - Cure”.

- Procedeul Protex CG are la bază posibilitatea realizării unui procedeu „Wet - Cure”, pornindu-se direct de la procedeul de polimerizare la rece.

Baia de impregnare conține:

- fie o singură rășină reactivă (derivat de propilenuree);
- fie două rășini: una triazină formol și una reactivă, la un pH de 0,8.

După fulardare, țesătura este uscată pînă la o umiditate reziduală de 8-10% și depozitată 24 ore la 20°C.

Urmează apoi operațiile de neutralizare, clătire și refulardare într-o soluție de clorură de magneziu, uscare.

Plisarea permanentă se realizează prin preșare la 170°C, timp de 1-4 minute (funcție de presiunea folosită).

Deoarece polimerizarea se realizează în întregime în timpul presării, se produce și o modificare selectivă a suprafeței țesăturii care este în contact cu presa, ceea ce contribuie la o îmbunătățire sensibilă a rezistenței materialului.

Si prezența rășinii triazinice aduce o îmbunătățire a rezistenței.

Efectele obținute prin acest procedeu sînt ilustrate în tabelul 11.6.

Tabelul 11.6

	Permanența pliului		% rezistență la abraziune rămasă		% rezistență dinamometrică rămasă	
	1 pre-sare	2 pre-sări	0 pre-sare	2 pre-sări	1 pre-sare	2 pre-sări
25% Prox.70	4	4	30	20	56	54
25% D.M.P.U	3,5	3,5	85%	30%	70	60
15% Prox 70 +	3	4	120	80	73	62
10% Mel.- Formol						
15% DMPU +10% M.-F 3		3,5	110	80	69	67

- Procedeul cu dublă polimerizare în prezența unui agent de umflare este bazat pe aplicarea unui agent de umflare nereactiv, cu un punct de fierbere înalt (mai ridicat de 100°C), în aceiași baie cu rășina reactivă.

Tesătura după impregnare este uscată la o temperatură inferioară punctului de fierbere a produsului inert. După confecționare, are loc presarea și apoi polimerizarea la temperaturi înalte, astfel încât să se poată volatiliza auxiliarul inert.

Acest procedeu prezintă următoarele avantaje:

- o temperatură inofensivă la prima uscare;
- pot fi utilizate o gamă largă de rășini;
- țesătura „sensibilizată” este perfect stabilă la timpuri mari de depozitare.

Dezavantajul constă în prețul ridicat al produselor de umflare.

- Procedeul cu dublă polimerizare cu ajutorul unui agent bifuncțional asimetric folosește produse care au două grupări reactive, susceptibile de a reacționa în condiții de tratament și de cataliză absolut diferite.

Se pot folosi în acest caz:

- sulfonele asimetrice $\text{CH}_2\text{-CH-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OR}$;
- N metilol acrilamida $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-NH-CO-CH=CH}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

- dimetilol acrilamida $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N-CO-CH=CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

- Procedeul „Short-Cure”

Fluxul tehnologic pentru realizarea acestui procedeu constă în următoarele faze:

- fulardare cu soluția unei rășini reactive și un catalizator;

- uscare;
- încălzire moderată;
- refulardare cu soluție de catalizator;
- depozitare;
- confecționare;
- presare și polimerizare.

În acest procedeu de o însemnătate deosebită este ale-

peren sistemului catalizator-rășină, cum și a condițiilor de încălzire și preîncălzire.

Au fost selecționate în acest procedeu, produsele:

- bishidroxietil sulfona;
- dimetilol etilen ureea;
- dihidroxi-dimetilol ureea;
- N-N' dimetilol etil carbamat;

iar drept catalizatori, - clorura de magneziu;

- azotatul de zinc (pentru rășina metilolică);

- carbonați și bicarbonați, pentru sulfone.

Temperatura de preîncălzire este cuprinsă între 90-150°.

Catalizatorul adăugat pe parcurs poate fi diferit sau cel inițial folosit, în cantitate cuprinsă între 25-50% din cea inițială.

Acest procedeu prezintă un mare avantaj asupra procedeu-ului „Post - Cure” și anume acela de a se putea utiliza un mare număr de sisteme rășină-catalizator, conform figurilor 11.4 -5.

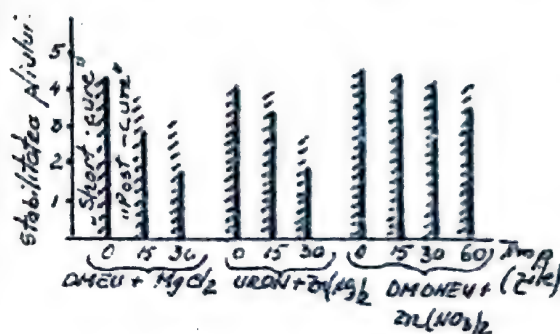


Fig. 11.4

Short-Cure
Post-Cure

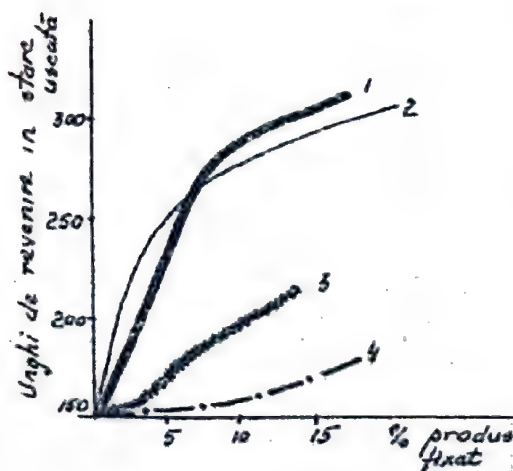


Fig. 11.5

- 1 - Pr. „Short -Cure” (tratament complet)
- 2.-Pr. „Post -Cure” tratament complet.
- 3.-Pr. „Short -Cure”(rășină sensibilizată)
- 4- Pr. „Post-Cure” (țesătură sensibilizată).

Faza cea mai importantă a tratamentului este prima uscare moderată, deoarece trebuie realizată o fixare a unei mari cantități de rășină pe țesătură, prin reacționarea numai a unui component.

Indicii finali ai acestui tratament sînt ilustrați în figurile 11.6 și 11.7.

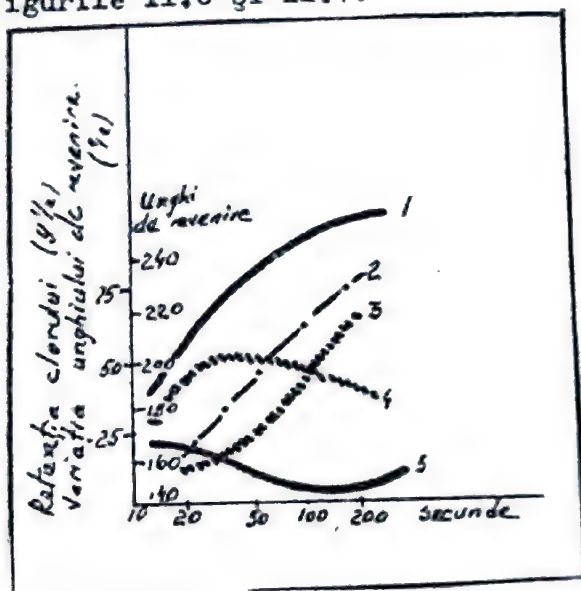


Fig. 11.6 - Indicii de calitate, pentru un sistem slab reactiv

(DMEU + $MgCl_2$)

- 1 - Unghi de revenire în stare uscată;
- 2 - Zrășină fixată;
- 3 - unghi de revenire după preuscare;
- 4 - variația unghiului de revenire ;
- 5 - retenția de clor.

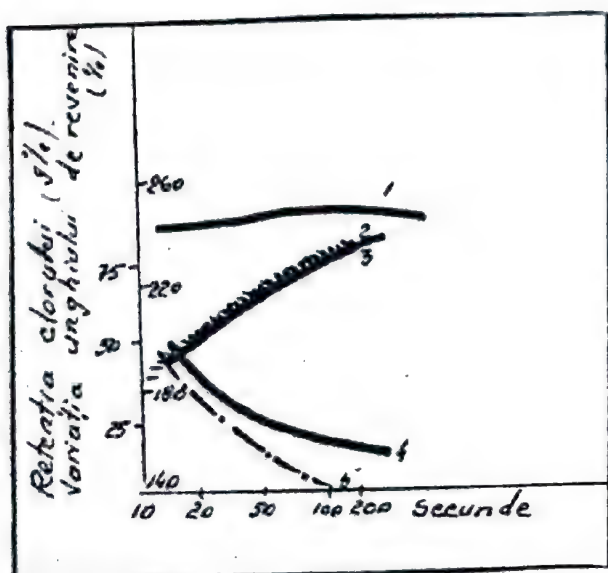


Fig. 11.7 - Indicii de calitate, pentru un sistem puternic reactiv

(URON + $Zn(NO_3)_2$).

Procedeul „Super-creases” se bazează pe folosirea sulfonelor, ca: divinil-sulfon și bishidroxietilen sulfona, sau derivații lor.

Tratamentul se realizează în două stadii:

- Fularderea cu soluție de sulfonă, uscare moderată la 40°C , tratarea cu soluție de carbonat de sodiu și depozitare în primul stadiu care permite o reticulare.

- După confecționare, fixarea pliurilor este realizată prin presare și încălzire, timp de 10-15 minute la 140°C , sau 3-6 minute la $150-165^{\circ}\text{C}$.

O relație între cantitatea de rășină fixată, creșterea unghiului de revenire în stare uscată și permanența pliului, este ilustrată în fig.11.8.

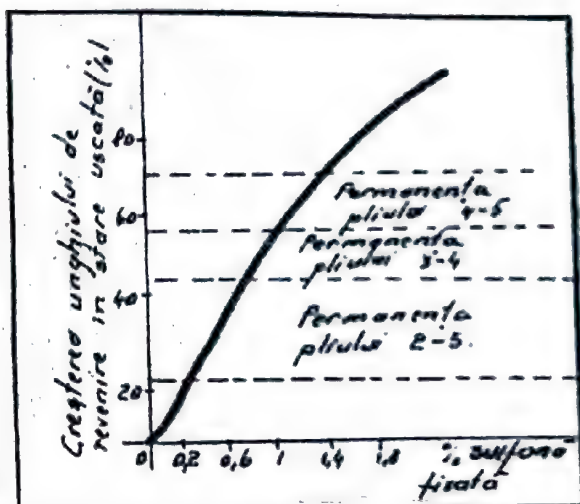


Fig. 11.8.

- „Procedeul P_2 ” - realizat de B.A.S.F se bazează pe utilizarea, concomitentă, a două rășini care prezintă caracteristici de polimerizare diferite; una se polimerizează repede la temperatură moderată, cealaltă numai la temperatură înaltă. Prima rășină va polimeriza în primul stadiu de depozitare, iar cea de a doua, după confecționare, în timpul presării timp de 15 secunde la 185°C .

Capitolul 12 - TRATAMENTE IN VEDEREA OBTINERII DE EFECTE DE NEIMPISLIRE

Obținerea de produse care pot fi spălate și purtate fără a fi netezite prin călcare este dificilă la lână, din cauza efectului specific de împislire, care determină contracția și deformarea suprafeței produselor. Finisarea prin tratamente chimice sau depunerea de rășini micgorează împislirea, dar nu are efect asupra stabilității dimensionale a fibrelor individuale din material.

Problema cea mai cercetată în ultimii ani este reducerea capacității de împislire. Capacitatea de împislire este un dezavantaj dacă un obiect de îmbrăcăminte continuă să se împislească și să se contracte și după spălare; viteza de împislire devine un factor care micgorează valoarea de folosire a obiectelor respective.

În general, se urmărește o finisare, care să confere obiectelor de îmbrăcăminte posibilitatea unei întrețineri simple (minimum - care; „easy - care”), finisare care prin modificarea chimică a lânii, să adauge la prețioasele ei însușiri și altele ce constituie deocamdată avantajele fibrelor sintetice.

12.1. - Substanțe și metode de finisare neîmpislabilă

Numeroasele substanțe propuse pentru obținerea efectului de neîmpislire, pot fi grupate în modul următor:

- Substanțe oxidante (pe bază de halogeni, în special clor): halogeni gaze, derivați oxigenați ai halogenilor, compuși N-halogenati, clorură de cromil, clorură de nitrosil.

- Substanțe oxidante (pe bază de oxicompuși): perman-ganați, peroxizi, peracizi și sărurile lor, ozon.

- Substanțe reducătoare (în general urmate de agenți de alchilare): sulfiți, tioli, disulfuri, tiosulfați, amide N-acil tiometilate, acid formamidin-sulfonic.

- Substanțe alcaline: hidroxizi metalici în solvenți organici, baze slabe în soluții apoase, baze cvaternare de amoniu.

- Enzime: papaină, pepsină, pancreatină

- Rășini formaldehidice: triazine (în special melamine), poliamide, amine, uree, tiouree, fenol.

- Copolimeri de adiție: derivați vinilici (inclusiv acrilati și stirene), butadiene, cauciuc natural.

- Substanțe diferite: tenanți, acizi grași, aldehide, izocianați, poliamine, siliconi, epoxizi, halogeni-steri, silani halogenați, acetat de celuloză, clorură de sulfură, anhidro-carboxi-glicină, acetat de mercur, benzochinonă, sulfați de crom.

Prin tratamentele chimice sînt afectate fie efectul de frecare direcțional, fie proprietățile elastice ale firelor și fibrelor, fie ambele.

Efectul de frecare diferențial poate fi redus prin:

- îndepărtarea solzilor;
- modificarea suprafeței fibrei
- mascarea solzilor prin acoperirea lor cu o peliculă.

Pentru modificarea capacității fibrilor individuale de a se alungi și contracta, se folosesc procese ca:

- reticularea
- modificarea chimică
- depunerea de polimer: în fibră, pe suprafața fibrei

și prin tehnica polimerizării interfaciale. Unele finisări sînt eficiente prin imobilizarea fibrelor în sistemul țesăturii, cu rezultarea unui efect permanent de modificare a proprietăților elastice.

O altă grupare a metodelor de neîmpislire pleacă de la considerentul modificării fibrei de lînă după două mecanisme:

- Modificarea fibrei în totalitatea ei, inclusiv suprafața prin: lumină ultravioletă, soluție apoasă de hidroxid de sodiu, acid peracetic, apă oxigenată.

- Tratamente ce modifică preferențial suprafața fibrei, nefiind necesară pătrunderea reactivului în fibră, mai profund de cît cuticula: tratamente de clorurare în mediu acid, permanganat de potasiu în soluții de sare, urmat de bisulfid de sodiu, clorură de sulfură în tetraclorură de carbon, acid permonosulfuric, soluții alcoolice de hidroxid de sodiu, depunere de poliglicină, ultrasunete, abraziune.

Micșorarea capacității de împislire prin primul tip de procedee se produce prin modificarea proprietăților elastice ale fibrelor (ușurința de alungire, revenirea după întindere, încovoarea) și totodată prin modificarea proprietăților fricționale

ale fibrei.

12. 1.1 - Aspecte comune proceselor de finisare neîmpislibilă

Cerințele impuse unui proces de finisare neîmpislibilă
sînt:

- Un grad mare de neîmpislire, cu degradare minimă a fibrei.
- Acțiune uniformă asupra materialului și reproductibilă
- Să nu altereze culoarea lînii și tuseul materialului; dacă rezultă și un efect de albire sau de îmbunătățire a tuseului, acestea constituie avantaje.

- Să fie adaptabil și aplicabil la toate formele sub care se prezintă produsele de lînă.

- Să nu producă degajări rău mirositoare
- Să nu corodeze utilajul
- Să nu influențeze vopsirile
- Să fie ieftin și ușor de aplicat în practica uzuală.

Se subliniază importanța uniformității acțiunii unui tratament, acțiunea trebuind să se răsfrîngă asupra tuturor fibrelor din material. Proporțiile relativ mici de fibre nemodificate, respectiv netratate, într-o masă de fibre tratate, pot determina împisliri importante. Este recomandabil ca influența tratamentului asupra lînii să se exercite lent și în mod controlabil, suprafața fibrelor trebuie să se modifice uniform, cu de-gradarea minimă a proprietăților interne ale fibrelor.

Intensitatea unui tratament, respectiv gradul de tratare, depinde de structura țesăturii sau tricotului, materialele cu tendințe mai pronunțate de împislire, necesitînd un tratament mai energetic.

Trebuie evitate însă tratamentele de supra-tratare, condițiile prea severe, care ar putea provoca slăbirea fibrelor și pierderile de greutate. În special la clorarea acidă, prin tratamente prea energice, se poate ca efectul final să fie contrar celui urmărit, materialul nu este stabil dimensional, se întinde. Intervine și finețea fibrei. Lînurile fine reacționează mai repede cu agentul de clorare de cît cele groase, fiind susceptibile și de degradări mai mari. Acest lucru se datorește suprafeței mai mari, pe unitate de greutate.

Cu privire la locul procesului în fluxul tehnologic, se menționează că dacă pentru finisarea materialului este prevăzută și piuarea, tratamentul de împălire se face bineînțeles, după piuare.

În caz contrar, locul tratamentului de neîmpălire este hotărât de alți factori. Pe lină spălată, pe benzi de cardă sau pale pieptănate, tratamentul este mai uniform, deoarece materialul este mai afinat. Se ivesc însă dificultăți în tehnologia curentă, aceste materiale trebuind tratate pe utilaje diferite, în-
cît, în general, operația de neîmpălire este stabilită tot că-
tre sfîrșitul procesului tehnologic.

În legătură cu problema vopsirii înainte sau după ope-
rația de neîmpălire, hotărăște influența tratamentului asupra
vitezei de vopsire și stabilitatea coloranților la acțiunea
agentului de neîmpălire.

Cu privire la durata de tratare, pentru obținerea unui
efect dat, s-a stabilit că aceasta variază funcție de o serie
de factori. Nu se pot aplica procedee standard, fiind necesară
considerarea concretă a factorilor ca: tipul de fibră, struc-
tura produsului, tipul de utilaj (care determină gradul de a-
gitare sau viteza de trecere a lichidului prin material), con-
dițiile de vopsire ulterioară dacă este cazul, agentul de udare
hidromodulul, temperatura, iar în cazul tratamentelor în fază
gazoasă, umiditatea țesăturii.

Sînt necesare experimentări preliminare pentru fiecare
tip de țesătură ce urmează a fi tratată. Țesături mai puțin
dense pot necesita mai mult reactant de cît cele normale, în
timp ce cele mai dense necesită reactant mai puțin, dar o
agitare mai intensă.

Pentru asigurarea uniformității de tratare se recoman-
dă stabilirea unui „timp de înjumătățire” a reactantului (timp
necesar pentru ca concentrația inițială de reactant să scadă
la jumătate) de 8 - 10 minute, ceea ce corespunde la o durată
totală de tratare de 30 - 40 min.

Tot pentru asigurarea uniformității de tratare este
necesară o riguroasă curățire preliminară a materialului, reco-
mandîndu-se detergenți neionici și clorură de sodiu sau bi-
carbonat de sodiu.

12.2 - Tratamente oxidante pentru antiîmpislire

12.2.1 - Tratamente cu halogeni

În practica obținerii de lână neîmpislabilă, clorurarea lână este cea mai răspândită. Deși bromurarea prezintă unele avantaje în privința menajării fibrei, ea nu a fost introdusă practic.

Pentru explicarea acțiunii clorului în micșorarea capacității de împislire a lână s-a acceptat de unii cercetători că această micșorare se datorește tocirii marginilor solzilor, cărora li se datorește împislirea.

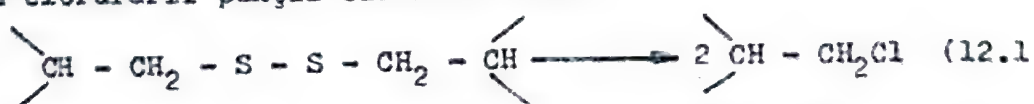
Totuși, în condiții industriale se pot obține lăni neîmpislabile și fără ca marginile solzilor să fie afectate.

Tocirea solzilor se produce la acțiuni energice de clorurare: concentrație mai mare de hipoclorit, temperatură ridicată, pH mic.

Altă interpretare a realizării efectului de neîmpislire consideră importante și tratamentele alcaline pentru îndepărtarea excesului de clor sau hipoclorit. În acest sens, s-a constatat microscopic, că straturile exterioare ale cortexului fibrei tratate alcalin se umflă repede, cu formarea unui strat gelatinos. Solzii ca atare rămân pe acest strat gelatinos și după uscare, adeziunea lor la fibră fiind micșorată. Această interpretare explică și faptul că materialele de lână astfel tratate, prezintă durate de întrebuințare reduse. Dislocarea solzilor prin stratul intermediar gelatinos determină și desprinderea lor în acțiunile mecanice la care sînt supuse materialele respective; ceea ce duce evident la degradarea acestora.

Pentru explicarea micșorării capacității de împislire a lână sub acțiunea clorului, a fost considerată și modificarea punții cistinice în aceste tratamente.

Schema clorurării punții cistinice este:



În sprijinul acestui mecanism se citează reacția disulfurii de benzil cu clorura de sulfură, care conduce la obținerea clorurii de benzil:



12.2.1.1 - Tratamentul cu hipoclorit de sodiu

Se realizează în mediu acid, în variantele: tratament acid preliminar, ulterior, sau concomitent cu soluția de hipoclorit.

Operația este dificilă, apar și efecte nedorite: tuseul materialului devine mai aspru, scade rezistența la rupere și durata de folosire a acestor materiale.

Dificultatea principală a acestui procedeu provine din faptul că absorbția hipocloritului de către lână se produce foarte repede, generând în acest fel, neuniformitatea efectului final. Cea mai mare parte a hipocloritului este absorbită la suprafața materialului fibros, determinând modificări substanțiale mai intense, în această regiune a fibrei.

pH-ul influențează sensibil viteza de absorbție a clorului. Astfel, la pH 2, aproximativ 95% din totalul clorului activ din soluția de tratare este absorbit în 2 minute, în timp ce la pH 8, numai 30% din clorul activ este absorbit în aceeași durată. Pe de altă parte s-a stabilit că degradarea se datorește clorului liber ce se formează la pH-uri mici, în timp ce, soluții neutre de hipoclorit de sodiu dau efectul de micșorare a împielirii, fără degradări importante.

Rezultate interesante s-au obținut prin înlocuirea acizilor minerali cu acid formic (procedeu Negafel) sau acid peracetic, care permite și îmbunătățirea gradului de alb.

Concentrația soluției de hipoclorit influențează viteza de absorbție a clorului. Se recomandă deci, fie folosirea rapoartelor de flotă mari (0,5-0,6 g/l clor activ), fie adăugarea treptată a hipocloritului de sodiu.

Adaosurile de săruri (sulfat de sodiu sau clorură de sodiu) micșorează viteza de absorbție a clorului de către lână, probabil, în urma micșorării umflării fibrelor.

Pentru reglarea absorbției clorului s-au propus diferite variante de tratare:

- Procedeu cu clor gazos;
- Procedee speciale.

12.2.1.2 - Procedeu cu clor gazos

Asupra unui material de lână complet uscat, clorul gazos nu are nici o acțiune. Aceasta începe în prezența unei

cantități de umiditate și desfășurarea procesului este condiționată tocmai de proporția de umiditate din material. În general, se recomandă umidități mai mici de 10%.

După procedeul WIRA, lina cu o umiditate de 6-7% este tratată cu clor gazos, într-o cameră adecvată. Acțiunea gazului este uniformă și restrinsă numai la suprafața fibrei. Materialul își păstrează însușirile de filabilitate și de aceea, poate fi aplicat la benzi de cardă, sau la pale. Inconveniente constau în dificultatea uscării materialului până la umiditatea de numai 6-7%; tuseul este puțin mai aspru, dar corectabil printr-o spălare ulterioară.

12.2.1.3 - Procede special cu halogeni

- Amestecuri de hipoclorit cu precondensate. Se folosesc de regulă precondensate care introduse în soluția de hipoclorit de sodiu formează cloramine, care cedează clorul lent, asigurând o desfășurare controlată a acțiunii acestuia asupra lînii.

Sînt cunoscute procedeele Melafix CH și Melafix II.

Ambele procedee prezintă modificări ale tratamentelor cu hipoclorit de sodiu din băi acide, baia mai conține și o rășină melaminică cu mare capacitate de retenție pentru clor, care lucrează ca un tampon al concentrației ionilor de halogen și concurează cu fibra de lînă în reacția cu aceștia, reglînd astfel viteza de clorare a lînii. Se realizează astfel o clorare mai uniformă și mai eficace. Deosebirea între cele două procedee constă în afinitatea diferită a celor două rășini pentru clor, deci în posibilitatea de adăugare treptată a clorului.

În esență aceste produse sînt precondensate de tipul acelor folosite la finisarea neșifonabilă și anume: precondensate melamino-formaldehidice (metilol-melamine) și derivați alchilați ai acestora, sau derivați metilolici ai diamino-triazinei.

- Amestecuri de hipoclorit cu alți oxidanți

- Procedeul cu hipoclorit de sodiu cu acid peracetic în aceeași baie, permite să se lucreze cu concentrații foarte reduse de reactivi. Avantajele procedurii sînt: grad de alb avansat, tuseu moale, nu sînt necesare utilaje speciale, viteza de reacție la pH 8,5 suficient de mică, pentru a permite tratarea fibrelor de lînă, chiar sub formă de bobine.

- Procedul Dylan Z. Tesătura de lână este tratată cu o soluție de permanganat de potasiu, hipoclorit de sodiu și clorură de calciu, în prezența unui agent de udare energetic. Soluția are reacție alcalină și această alcalinitate trebuie menținută constantă în timpul operației de tratare. Amestecul de produse reacționează lent cu fibra de lână și permite astfel obținerea unui efect uniform și tuseu moale.

- Folosirea substanțelor organice care conțin clor.

S-a propus o serie de substanțe organice, care în prezența lînii degajă lent clor.

- Produsul Orced - este o moleculă organică care conține 60% clor activ, este solubil în apă la temperatură obișnuită. Utilizarea unei asemenea substanțe permite un control simplu al vitezei de reacție cu fibra de lână.

Substanța este stabilă în soluție apoasă, iar acțiunea oxidantă este declanșată lent sau rapid, în special prin modificarea pH-ului. La pH 4-6 se produce îngălbenirea lînii. Deci optimul de pH este 2-3, temperatura 5-25°C, timp de 20 - 40 minute, pentru concentrații de 1,2-1,5% clor activ raportat la lână, ceea ce corespunde la 2 - 2,5% substanță tip Orced.

Se poate lucra și la pH 6-7, dar este necesară o concentrație mai mare de reactiv (10%) și eventual o accelerare cu permanganat de potasiu.

- Produsul Basolan DC este o moleculă organică ce conține clor, pe care-l cedează foarte greu, în funcție de pH și de temperatura de tratare, conform figurilor 12.1 și 12.2

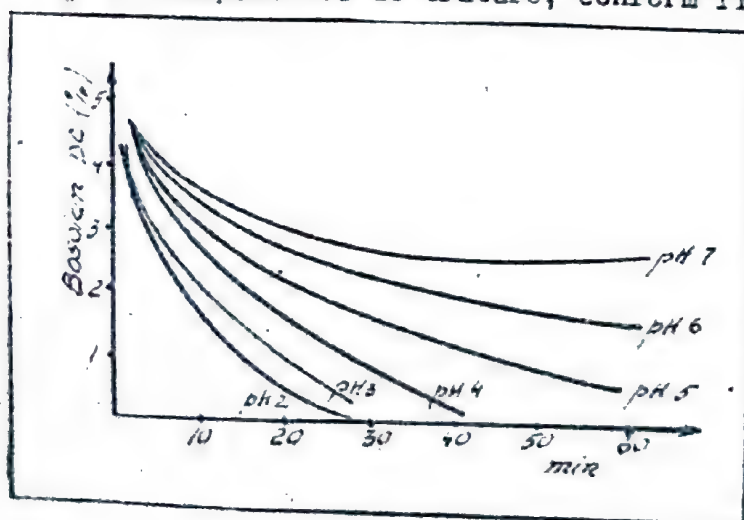


Fig. 12.1
Viteza de reacție a Basolan DC, în funcție de pH-ul băii.

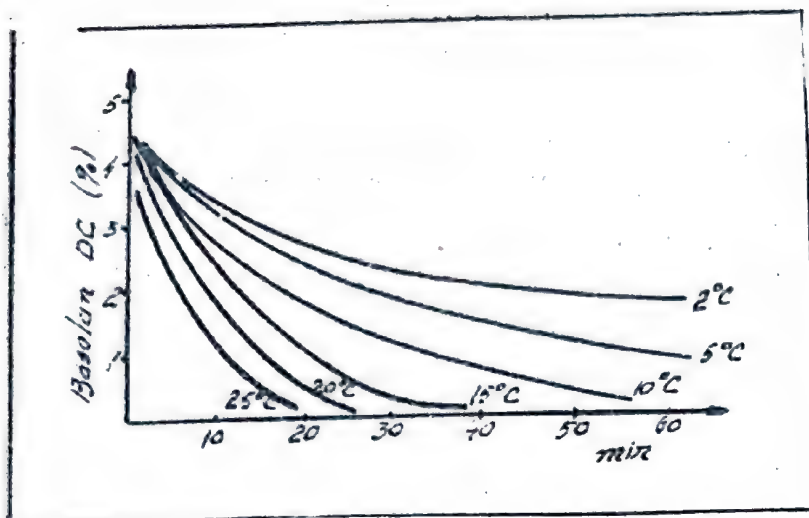


Fig.12.2 - Viteza de reacție a Basolen DC, în funcție de temperatură

Pentru tratamentele practice de neîmpislire se preferă pH-ul 4-6 și temperatura de 30°C; o temperatură mai ridicată, provoacă îngălbenirea materialului.

- Cloraminele se folosesc la pH mai mic de cît 2. Efectul de neîmpislire este mărit de prezența ionilor de clor și de aceea se recomandă acidularea cu acid clorhidric, sau adăsurii de clorură de sodiu.

12.2.2 - Tratamente cu alți oxidanți

12.2.2.1 - Tratarea cu acid peroximonosulfuric

- Procedul Dylanize.

Tratamentul este urmat de o reducere cu bisulfit sau sulfit de sodiu, în mediu alcalin.

Viteza de reacție este considerabil influențată de considerabil influențată de creșterea concentrației soluției de acid; prin creșterea concentrației, viteza de reacție poate fi mărită pînă la valori care permit realizarea unui procedeu continuu.

Procedul pentru finisarea neîmpislibilă a lîinii cu acid permonosulfuric poate fi realizat în flux continuu, prin folosirea unei liseuse cu cinci compartimente, prin care palele sînt trecute succesiv și tratate cu soluția de oxidant, spălare, soluția de reducător și spălare finală în două băi. Lîna astfel tratată nu prezintă greutăți la filare, comportîndu-se cu aceia netratată.

O variantă a acestui procedeu (Stevenson-Lanfast) folosește tratarea lîinii cu acidul monopersulfuric ca operație de

sensibilizare, în vederea măririi capacității linii de vopsire cu coloranți reactivi.

Prin acest procedeu se obțin efecte maxime de neîmpălir, cu degradare minimă a fibrei. Se înlătură îngălbenirea ce însoțește obșnuit finisarea neîmpălibilă cu compuşii clorului. Nu sînt necesare utilaje speciale, putînd fi folosite aparatele obșnuite din oțel inoxidabil sau piatră, urmărindu-se numai evitarea metalelor ce catalizează descompunerea peroxizilor, ca fierul, cupru, etc.

- Procedeul cu permanganat de potasiu în soluție concentrată de săruri.

Recent s-a elaborat un procedeu simplu de reducere a contracției țesăturilor, prin tratare cu soluții concentrate de săruri minerale, care conțin cantități determinate de permanganat de potasiu. Viteza de sorbție a permanganatului de potasiu este influențată de concentrația de sare minerală (clorură, sulfat, azotat); ea atinge un maxim la 0,5-1 mol/l.

La concentrații molare egale, creșterea vitezei de reacție în funcție de natura anionului, are loc în ordinea $\text{SO}_4 < \text{Cl} < \text{NO}_3$.

Procedeul se aplică ușor, este ușor controlabil, nu asprește materialul și nu mărește viteza de epuizare a coloranților, la vopsirea ulterioară.

Cercetări efectuate cu diferiți oxidanți în băi acide, cu și fără clorură de sodiu au indicat ca reacție principală în determinarea neîmpălirii, ruperea punților cistinice, nefiind excluse și alte reacții.

Cu privire la influența sărurilor, s-a plecat de la ideea că acestea micșorează umflarea, favorizînd reacția la suprafața fibrei.

Cu ajutorul microscopiei electronice s-a demonstrat că sub acțiunea permanganatului de potasiu, care este maximă la concentrații mari și în regiunea marginală solzilor, cea mai densă depunere de mangan se găsește în stratul exterior al exocuticlei.

Prezența clorurii de sodiu influențează și viteza de epuizare a permanganatului de potasiu, care este maximă la concentrații mai mici de sare.

Energia de activare determinată între 5500 și 8000 cal/mol indică că faza care controlează viteza procesului este difuziunea

printr-un strat de solvatare în apropierea fibrei, mai curînd de cît difuziunea în fibră.

Pentru realizarea practică, țesăturile sau tricoturile de lînă se impregnează timp de 1-2 ore într-o soluție cu pH. 5-9, la temperaturi între 20-40°C, care conține 4-6% permanganat de potasiu și 15-20% clorură de sodiu. Precipitatul brun de bioxid de mangan se îndepărtează printr-un tratament cu bisulfid 5% , în mediu acid.

Dacă înainte de tratarea cu permanganat, materialul textil prezenta o contracție în suprafață de 35%, după spălarea finală, ajunge la o contracție reziduală de 7%, tușeul menținându-se foarte bun.

12.3 - Tratamente reducătoare

Simpla acțiune a substanțelor reducătoare asupra lînii nu contribuie la micșorarea capacității de împîslire. Ea trebuie urmată de o metilare sau de un tratament cu enzime, sau precedată de o oxidare. Din acest motiv, acțiunea reducătorilor asupra lînii este folosită practic în metodele de obținere a dungilor sau pliseurilor permanente, pe baza mecanismului de fixare și nu pentru efecte de neîmpîslire.

- Procedeul Si-Ro-Set constă în stropirea obiectelor de îmbrăcăminte cu soluții de reducători, pînă la o umiditate de 40-50 %, după care se calcă la presa închisă, timp de 20 sec.

Se pot folosi tioglicolatul de amoniu, bisulfitul de sodiu, sulfitul de monoetanolamină.

Deoarece tioglicolatul este sensibil la influența metalelor grele, care formează combinații colorate ce modifică culoarea țesăturii, este necesar un utilaj corespunzător.

Efectul soluțiilor apoase de tioglicolat de amoniu este mult îmbunătățit dacă lîna a fost în prealabil degresată cu alcool. Tratamentul cu soluții apoase de reducător nu este limitat numai la suprafața fibrei și nu afectează coeficientul de frecare direcțional, astfel că efectul obținut nu poate fi explicat prin teoriile acceptate asupra necontractibilității.

Pe baza observației că țesăturile care au suferit finisări Si-Ro-Set își mențin aspectul suprafeței la udare, s-a trecut la tratarea întregului obiect confecționat și numai a zonelor unde se formează dungile.

Procedeul s-a extins și la țesături, tratându-se țesătura la fular cu soluția de reducător după care este supusă uscării și confecționării. Aburirea, deci declanșarea mecanismului de fixare se realizează abia asupra obiectelor confecționate.

12.4 - Procedece bazate pe hidroliză

- Tratamente cu soluții alcoolice de alcalii. La tratarea lînii cu soluții apoase de alcalii, reactivul pătrunde în interiorul fibrei, degradează structura stratului cortical. Rezultă un efect redus de neîmpălire.

Dacă se folosește însă, o soluție alcoolică de hidroxid de sodiu, acțiunea este limitată la stratul cuticular și rezultă un efect de neîmpălire important, ca urmare a modificării proprietăților fricționale ale fibrei.

Practic, se folosesc soluții de hidroxid de sodiu sau de potasiu în alcool butilic, sau într-un amestec de alcool butilic și white-spirit.

- Tratamente cu enzime. Influența enzimelor asupra lînii (papaină, pepsină, pancreatină) se reflectă în primul rând asupra solzilor și acțiunea lor implică o prealabilă scindare a punților cistinice.

În procedeul PERZYME se tratează lîna cu apă oxigenată la pH 10,5, apoi cu un amestec de papaină și bisulfit de sodiu.

În procedeul CHLORZYME se tratează lîna cu clor gazos și apoi cu amestecul de papaină și bisulfit de sodiu.

În ambele procedee, papaina nu pătrunde în fibră, acțiunea ei fiind limitată doar la suprafață.

12.5 - Tratamente de grefare a lînii

Pentru modificarea structurală a fibrei de lînă, în vederea neîmpălirii, au fost studiate reacțiile de fixare ale unor polimeri, prin grefare.

Efectele realizate sînt în general mai largi, în paralel cu grefarea propriu-zisă, producîndu-se și depuneri de rășină în fibră, ceea ce face ca aceste efecte să fie incluse, în literatură, în categoria mai generală a celor obținute în urma tratamentelor fibrei de lînă cu rășini și reactanți.

12.5.1 - Grefarea aldehidei formice.

Studii efectuate cu diferite aldehide au arătat că:

- La lungimi de catenă egale, aldehidele nesaturate

sunt mai reactive decât cele saturate.

- Aldehida formică, cu catena foarte scurtă are din această cauză o reactivitate egal de interesantă cu aceea a aldehidelor nesaturate, care sunt însă toxice și prezintă greutate la manipulare.

Aldehida formică prezintă și reacții de reticulare, pe de o parte prin blocarea grupelor aminice libere la capetele lanțului polipeptidic sau în lanțul polipeptidic și pe de altă parte a grupelor aminice ale punților tip sare, fără afectarea grupelor acide. Se consideră că în acest fel se consolidează structura tridimensională a lîinii, rezultînd un efect de protecție contra acțiunii degradative a unor tratamente industriale. În acest mod se conservă mai bine și însușirile mecanice ale lîinii.

12.5.2 - Grefarea grupelor vinilice

Pentru vinilarea lîinii s-au studiat diferite reacții:

- cu clorura de acril care reacționează cu grupările hidroxilice sau aminice ale lîinii, conform reacțiilor:

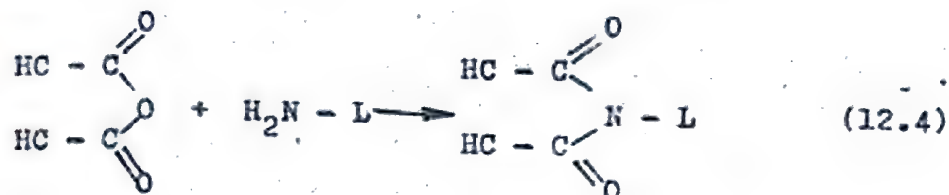


O variantă a acestui procedeu este metoda de finisare cu ajutorul unui polimer etilenic reactiv. Agentul de finisare este clorura unui acid polimerizat, care poate reacționa cu grupele ce conțin hidrogen activ din structura lîinii, deci grupele aminice, hidroxilice și carboxilice. Agentul este un polimer moale, asemănător cu polietilenele de mică cristalinitate.

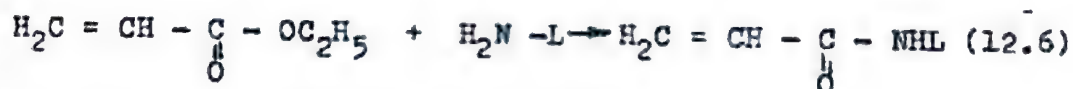
Tratarea lîinii cu polimerul menționat se realizează în soluții de percloretilenă, tricloretilenă și metil-cloroform. Procesul tehnologic poate fi realizat în flux discontinuu, cu fazele: imersare, extragerea solventului, uscarea și tratament termic final, sau flux continuu, cu fazele: fularare, îndepărtarea solventului, concomitent cu tratamentul termic în apă fierbinte. Ambele procedee pot fi aplicate înainte, sau după operația de vopsire.

Efectul de neîmpîslire și fixare obținut este stabil la spălări repetate și la tratamente de curățire chimică cu solvenți și nu influențează culoarea și rezistența materialului.

- Grefarea cu anhidridă maleică la grupările aminice ale lînii:



- Cu acrilat de etil, care reacționează de asemenea cu grupările aminice din lînă și cu cele hidroxilice:



Micșorarea tendinței de împîslire este atribuită și unor reacții de reticulare, care se reflectă în micșorarea solubilității în alcali. După natura solventului se pot obține vinilări de suprafață, sau în toată masa fibrei.

Procedul Hypalon 20 constă în grefarea lînii cu polietilenă clorsulfonată, cu greutate moleculară 20.000.

În această reacție, gruparea $-\text{SO}_2\text{Cl}$ a elastomerului îndeplinește rolul de grupă funcțională, care poate reacționa cu grupele hidroxilice și aminice ale lînii.

Țesăturile tratate prin acest procedeu prezintă o mai bună rezistență la contracție prin spălare și călcare, fără ca celelalte proprietăți fizico - mecanice să fie afectate în mod negativ. Ca dezavantaj se menționează faptul că introducerea în fibră a unui polimer gras, mărește apreciabil tendința de murdărire a materialului.

12.5.3 - Grefarea lînii cu ajutorul cianamidei

Cianamida reacționează cu grupele aminice ale aminelor alifactice și aromatice, cu formarea de derivați guanidini. La folosirea cianamidei pentru finisarea lînii rezultă o bună stabilitate la împîslire.

12.6 - Tratarea cu rășini sintetice

Reducerea tendinței de împîslire și ușurarea condițiilor de întreținere a materialelor textile din lînă, poate fi realizată prin:

- depunere de polimer pe suprafața fibrelor
- depunere de polimer în fibră
- polimerizare interfacială.

Acești polimeri reduc tendința de împîslire a lînii, pe de o parte datorită acoperirii structurii solzoase și pe de altă parte prin formarea de legături transversale între macromolecule, stabilizînd structura acesteia.

Se mai presupune că aceste pelicule, avînd proprietăți de liant, leagă între ele fibrele de lînă, micșorînd astfel mobilitatea lor și deci și tendința de împîslire.

Sînt posibile deci, următoarele moduri de realizare a efectului de neîmpîslire, prin intermediul rășinilor:

- Lipirea din loc în loc a fibrelor, sudură locală, ceea ce împiedică împîslirea, prin stînjnirea mișcării fibrelor. După acest mecanism reacționează poliamidele, caseina și metilol-melamina.

- Acoperirea solzilor printr-un film fin, mecanism ce pare a fi implicat în finisarea cu siliconi.

- Acoperirea solzilor cu un depozit discontinuu, observat în tratamentele cu poliuree.

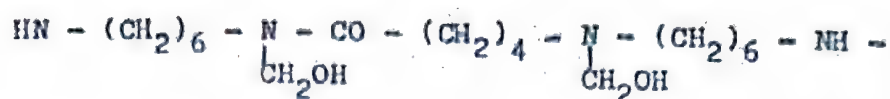
- Un mecanism oarecum obscur, care determină micșorarea efectului de frecare direcțional, prin rotunjirea marginilor solzilor, prin depunerea unui film de rășină (se observă la tratamentele cu poliglicine).

La finisarea cu polimeri, în vederea reducerii împîslirii, condiția ideală este: acoperirea uniformă a suprafeței fibrelor, fără sudură locală care mărește asprimea materialului, defavorizînd astfel tuseul.

Pentru mărirea rezistenței la revenire, este mai importantă realizarea sudurii locale.

12.6.1 - Formarea de polimeri pe suprafața fibrelor

Prin tratarea rășinii nailon cu aldehida formică se obține N-oximetil nailon, substanță solubilă în alcooli:



din soluțiile cărora se aplică pe material.

Tesătura trebuie bine curățată prin spălare, uneori fiind necesară chiar o ugoară albire cu apă oxigenată. Se pare că în acest fel se rupe epicuticula și apare o suprafață rugoasă, la care pelicula de polimer aderă foarte bine. Spălarea finală după finisare contribuie la desfacerea legăturilor dintre fibre, formate prin sudură locală, legături care nu sînt necesare cînd este vorba de modificarea efectului de frecare direcțional.

- O variantă a acestui procedeu este procedeul Hercosett care conduce la obținerea de pelicule fine de polimer pe fibrele de lînă, din aminele alifatice în soluții de dimetilformamidă.

- O finisare neimpisabilă, fără degradarea lînii, este posibilă prin acoperirea fibrei cu poliuretan cu grad mare de polimerizare, obținut dintr-un poliuretan prepolimerizat (produsul Synthapret). Prepolimerizatul poate fi aplicat din soluții sau emulsii apoase, pe materiale albe, sau colorate. Pe lîngă efectul de neimpisalire se mai obține o îmbunătățire a rezistenței la abraziune, a șifonabilității și a efectului Pilling. Finisarea cu poliuretani nu modifică sorbția și comportarea tinctorială a lînii.

12.6.2 - Depunerea de polimeri în fibră

- Procedece interesante conduc la formarea de poliacrilati și polimetine în fibră.

Prin tratarea lînii cu acrilonitril și polimerizarea acesteia în fibră se obțin rezultate foarte bune, în sensul măririi stabilității dimensionale, a reducerii contracției și impisilirii. Reacția, inițiată prin formare de radicali acizi liberi, folosește drept accelerator de reacție, persulfatul de sodiu. Reacția este favorizată de prezența grupelor cisteinice în fibră și pentru a obține un număr suficient de grupe cisteinice active, lîna trebuie supusă în prealabil unui tratament reductiv.

S-a stabilit că formarea polimerului în fibră se datorește

faptului că la pH 1,2, concentrația ionilor persulfat în fibră este în mare exces față de concentrația lor în soluția exterioară.

- Pot fi obținuți și polimeri vinilici în fibră de lână, folosindu-se ca inițiator radicalic persulfatul în prezența clorurii de tetrahidroximetilfosfoniu (THPC). Se consideră că până la 40% rășină depozitată în fibră, nu există interacțiuni cu moleculele fibroase. Polimerul se depune în spațiile interfibrilare de mică densitate.

Natura polimerului depozitat influențează proprietățile de sorbie ale fibrei. În funcție de natura polimerului depozitat tratamentele ulterioare de finisare la care este supusă lina trebuie iese riguros controlate.

Rigiditatea fibrei de lână și rezistența la abraziune sunt afectate, în raport cu procentul de polimer depus.

12.6.3 - Polimerizarea interfacială

În procedeele de aplicare ale polimerilor din solvenți organici sau emulsii saponice este greu să se obțină acoperirea fibrelor, fără o apreciable proporție de sudură locală. Acest fapt este inevitabil și din cauza unui necesar mare de polimer pentru a acoperi întreaga suprafață a fibrei. Rezultate mai bune se obțin dacă polimerul este sintetizat din monomer la interfața fibră-soluție. În acest caz se realizează și o distribuție mai uniformă a polimerului.

- Aplicarea de poliamide. Tehnica aplicării de poliamide prin polimerizare interfacială constă în aducerea în contact pe fibre a unei soluții de clorură a unui acid dicarboxilic într-un solvent nemiscibil cu apa, cu o soluție apoasă de diamină, polimerul formându-se aproape instantaneu la, sau aproape de suprafața de contact a celor două faze lichide. Polimerizarea se bazează pe o reacție Schotten - Bauman, dintre clorura unui acid dicarboxilic cu un compus ce conține hidrogen activ, de exemplu în grupările: $-NH_2$, $-SH$, $-OH$.

Schema de formare a poliamidei este următoarea:



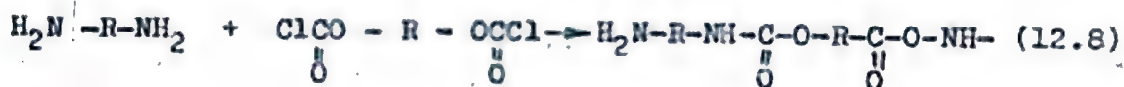
Practic, procesul se poate realiza în două fularde așezate în serie, fiind suficiente durate de imersare de numai 60 secunde în fiecare soluție.

Reacția nu necesită încălzire, procesul se încheie cu spălare și uscare. Tehnica polimerizării interfaciale pentru obținerea efectelor de neîmpăslire este nouă și prezintă un interes deosebit, din cauza simplității și a posibilităților de adaptare la diverse condiții.

Drept componente ai poliamidei se pot folosi: clorurile de adipoil, sebacoil, tereftaloil, etc., respectiv hexameten diamina, metoxiliden diamina, piperazina.

În ce privește faza neapoasă, se pot folosi hidrocarburi clorurate tetraclorura de carbon, sau hidrocarburi cu punct de aprindere ridicat.

- Aplicarea de poliuretane prin polimerizare interfacială se realizează printr-o tehnică asemănătoare cu aceea de la poliamide: diamina solubilă în apă se aplică în primă fază, iar biscloroformiatul se aplică la un al doilea fular, dintr-un solvent nemiscibil cu apa. Reacția se produce instantaneu, la temperatura camerei, nefiind necesară condensarea termică.



Se poate obține o serie de structuri poliuretane, prin varierea diaminei și a biscloroformiaților. Astfel, se pot folosi:

- diamine alifaticе, ca hexameten diamina, etilen diamina, piperazina, cu biscloroformiați alifatici, ca cei rezultați din etilenglicol, dietilenglicol, etc.;
- amine alifaticе, cu biscloroformiați aromatici;
- diamine aromaticе, ca metaxilendiamina cu biscloroformiați alifatici;
- biscloroformiați aromatici, cu xililendiamina.

Solvenții sînt și ei variați, ca: tetraclorură de carbon, benzen, hidrocarburi aromaticе și alifaticе.

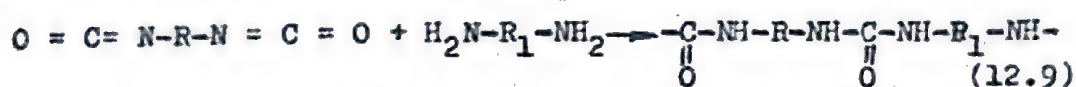
Tesăturile finisate cu poliuretane, prin polimerizare interfacială, arată o substanțială scădere a contracției reziduale, de exemplu de la 48% la 2-4%, cu bună stabilitate la

apălări repetate.

La o creștere în greutate a țesăturii cu 1-2%, se obțin efecte bune de neîmpălire, cu rezistența la rupere și abraziune mărită, nefiind alterate și alte proprietăți ca repriza, viteza de uscare, culcarea, unghiul de revenire, rezistența la sfi-giere, capacitatea tinctorială, etc.

- Aplicarea de poliuree, poliesteri și policarbonați

- Obținerea de poliuree, prin tehnica de polimerizare interfacială, se bazează pe reacția dintre diizocianați într-un solvent nemiscibil cu apa și o diamină în soluție apoasă.



- Poliesterii se obțin din reacția diolilor cu cloruri de acizi dicarboxilici:



- Policarbonații se obțin din reacția unui diol, preferabil ca sare de metal alcalin, cu biscloroformiați:



Pe lângă posibilitatea obținerii acestor polimeri la interfața acestor faze lichide, s-a studiat și posibilitatea polimerizării interfaciale cu uscare intermediară între cele două faze și s-a găsit că aceasta se realizează ușor și la interfața solid-lichid, primele rezultate fiind obținute pe poliamide.

O variantă cu totul nouă a procedurii pleacă nu de la monomeri ci de la polimeri preformați cu grupe laterale reactive și agenți de reticulare bifuncționali. În acest din urmă caz rezultă pe suprafața materialului de lână o peliculă de polimer reticulat, având la bază poliacrilați sau metacrilați, polistiro-l, polietilenimine, poliesteri, poliamide.

Tratamentele cu rășini sintetice, prin polimerizare interfacială nu au efect sensibil asupra reducerii gîfonării, rolul lor primordial, fiind în micșorarea capacității de împălire.

12. 8 - Procedeu de tratare a lînii cu „efluvii”

Procedeul - descoperit și pus la ounct de cercetătorii francezi - constă în supunerea materialelor textile, pentru un timp limitat, acțiunii descărcărilor electrice în atmosferă de gaz rarefiat.

Cercetările au arătat că la un tratament cu efluvii timp de 2-3 min., fibrele ca stare nu-și modifică rezistența și alungirea; țesăturile sau pislele (deci ansambluri de fibre) vor prezenta rezistențe și alungiri la rupere crescute. Acest fapt se poate explica printr-o modificare a structurii superficiale a fibrelor, în cursul tratamentului cu efluvii, care determină o creștere a forțelor de coeziune interfibrilare. Această interpretare este verificată prin faptul că lîna tratată se udă mai ușor, iar indicele de solubilitate în fenol sau în uree bisulfit, devin ceva mai mari.

Țesături tratate cu efluvii au arătat o rezistență la rupere mai mare cu 10-30%, după structura firului și contextură, rezistența la frecare mai bună, tendința de formare de nope-uri micșorată sau chiar complet anulată. Acest ultim aspect permite îmbunătățirea substanțială a comportării la purtare a tricoturilor.

Efectul de neîmpălire este însă cel mai important efect obținut. Cercetările au arătat posibilitatea unor spălări repetate de 14-15 ori, fără ca aspectul și dimensiunile articolului să se modifice sensibil. Acest efect este explicat prin modificarea suprafeței.

BIBLIOGRAFIE

- 1 - Grindea M - Tehnologie chimică textilă, Ed. didactică și ped
București, 1961
- 2 - Kling W. - Teintex, 10(1966), p.729
- 3 - Ratna Prabhu M., Jhala P.B - American Dyestuff Reporter,
61, 8(1972), 53
- 4 - Parish J - Journal Soc.Dyers and Colour., 78, 109(1962)
- 5 - -" - American Dyestuff Reporter, 54(11), 402 (1965)
- 6 - Bonkalo I- Textil Praxis, 22, 510(1967)
- 7 - Ratna Prabhu, Jhala P.B. - J.Soc.Dyers Colour., 86, 3(1970)
- 8 - Parish G.J - J.Soc. Dyers Colour., 78, 109(1962)
- 9 - -" - J.Soc. Text. Inst. 55, 175 (1964)
- 10 - Ono Y - Japan Cotton Textile Institute, 11(1958). 932
- 11 - Vlad I. - Fibre textile , Ed. Didactică și Pedagogică,
București, 1964.
- 12 - Rollins M.L - American Dyestuff Reporter, 52(1963), p.
479-488
- 13 - Morosoff N. - J.Appl. Polymer Science 18, (1974), p.1837
- 14 - Ingram P. s.a. - Textile Research Journal, 44 (1974),
p.96-105
- 15 - Nelson M.I. - Text. Res.Journal, 35(1965), p.592-603
- 16 - Rollins M.L. - American Dyestuff Rep. 52(1963), p.479-488
- 17 - Mock U. - Mell.Textilberichte 2 (1974), p.769-770
- 18 - Williams J.- Textile Research Journ, 46(1974)p. 434-435
- 19 - -" - Textile Research Journ.44(1974), p.370-377
- 20 - Dolmetsch H.H. - Text. Res.Journal 39(1969), p.568 - 584
- 21 - Ingram P. - Recherche Text. (1969), p.514 - 532
- 22 - Rols G. - Text. Res. Journal 40(1968), p.182-195
- 23 - Rowland S.P. - J.Polymer Science A-1 (1972), p. 867-879
- 24 - -" - Text. Res. Journal 44(1974), p. 220-224
- 25 - -" - J.Polymer Science 12(1974), p.445-454
- 26 - Hesp S.A. - Mell. Textilberichte, 9(1971), p. 85-88
- 27 - Peterlin A- Text. Res. Journal 40(1970), p.345-354
- 28 - Kassenbeck P. - Text.Res.Journal, 40(1970), p.330-334
- 29 - Ingram P. - Textile Res. Journal, 43(1973), p. 631-650
- 30 - Hearle J.W.S. - Textile Res. Journal, 41(1971), p.726-749
- 31 - Wismantham A. - Cellulose Chemistry and Technology, 9(1975)
p.103-110

- 32 - Klenova N.I. - J.Appl.Chem., 40(1967), p.2113-2116
- 33 - Manjunath B.R. - Text.Res. Journal 40(1970) p.770
- 34 - Jeffries R. - Cellulose Chem.Technd. 3(1969), p.225-274
- 35 - Brederack K. - Textilverdlung 9(1974), p. 251-263
- 36 - Rousselle M.A. - Text. Res. Journal 40(1974), p.720-751
- 37 - Handa J.L. - Text. Res. Journal 44(1974), p.476-478
- 38 - Levin M. - J.Polymer Science 36 (1971) p.213-229
- 39 - Calamari T.A. - Textile Chem.col. 3(1971), p. 61-65
- 40 - Dorset B.C.M. - Textile Manuf.99(1972), p. 44-46
- 41 - Jung Z. - Text.Res.Journal,45(1975), p. 681-691
- 42 - Gray K.L. - Chemical After Treatment of Textiles, (1979),
p.124
- 43 - Weber P. - Melliand Textilberichte, 50(1969) p.372
- 44 - De Boer J.J. - Text.Res.Journal (1971) p.368-396
- 45 - " - " - Text. Res. Journal (1973), p.141-145
- 46 - Murphey A.L. - Text. Res. Journal (1968), p. 544 - 553
- 47 - " - " - Text. Res. Journal,41,(1971), p. 23-31
- 48 - " - " - Text. Chem. Color, 4(1972), p. 129-132
- 49 - " - " - Text. Res. Journal, 44(1974), p. 904-914
- 50 - Rutheford A.L. - Text. Res. Journal, 44(1974), p. 904-914
- 51 - Segal L. - "Decrystallised Cotton", Meroc-Monographs,
p.15, 37, Pitman, 1970
- 52 - "A new approach to the easy care finishing of cotton
fabrics"- Burkitt F.H., SUCC Symposium, Zurich (1973),
- 53 - Lewin M. - Textile Res. Journal, 44(1974), p. 680-685
- 54 - Grunert H. - Textilveredlung, 4(1967), p.156-163
- 55 - Veber H. - Textilveredlung, 4(1967), p. 167-180
- 56 - Sadones S. - Textilveredlung, 4(1967), p. 181-183
- 57 - Lange K.H. - Textilveredlung, 1, 7(1966), p. 314
- 58 - Holbrook R.L. - American Dyestuff Reporter,55, 3(1966),
p. 88-90;
- Teintex, 31, 12(1966), p.851-866
- 59 - Hartmark B. - Textil Praxis, 1967 p. 54-57
- 60 - Poser S. - Textil Praxis, (1966), p. 122-124
- 70 - BASF - Textilindustrie, 4(1966)
- 71 - Avachian gi Bazavan I - Industria Textilă,18(1967), 5,
p. 301 - 304
- 72 - Zimmerer G.O - Textilveredlung, 1,6(1966) p. 269-275
- 73 - Richter H.G. - Textil Praxis,21,12(1966), p. 897-900

- 74 - Simposion - „Tratarea preliminară modernă a fibrelor celulozice
zice și a amestecurilor din fibre celulozice
și fibre sintetice”, 1971
- 75 - BASF - Textilindustrie, 4(1966)
- 76 - Flege R.K. - American Dyestuff Reporter, 54, 18(1965),
p. 680-683
- 77 - Ehert H - Textilveredlung, 1 7(1966), p. 362-363
- 78 - Wunder W., Lange K.H - Bayer Farben Revue, 8(1964) p. 13-20
- 79 - O'Hare J. - Chemistry and Industry, 28(1966), 1220-1224
- 80 - Simposion CIBA - Referate, București, 1971
- 81 - Kiesling H - Textilveredlung, 6(1976), p. 1261
- 82 - Lovendahl E. - Textilveredlung, 1, 7(1976), p. 345-349
- 83 - - - - - Dyer, 135, 7(1976), p. 491-492
- 84 - Schlagenhof G. - Dyer, 137, 1(1967), p. 28-30
- 85 - Goller R. - Textil Praxis, 21, 10(1966), p. 750
- 86 - Getchell, N.F. - Textilveredlung, 6(1967), p. 373-377
- 87 - Hebeish, A - L'Industrie Textile 991(1970), p. 415-421
- 88 - Mark, H., Wooding N.S., Atlas, S.M. - „Chemical Aftertreatment
of Textiles.” New-York-London-Sydney-Toronto
1971.
- 89 - Okuneckis, S - Textiles Chimiques 2(1970), p. 95-105
- 90 - Ulrich H.M - Handbuch der chemischen Untersuchung der
Textilfarbstoffe, Vierter Band/Erster Teil
Springer-Verlag, Wien-New-York, 1967
- 91 - Okuneckis, S - Textiles chimiques, 3(1970), p. 169 - 177
- 92 - Ruker, K.H. - Melliand Textilberichte, 51, 9(1970), p. 1085
- 93 - Jayne, G., Baser K - Melliand Textilberichte, 51, nr.1(1970)
p. 3-11
- 94 - Okuneckis, S - Textiles chimiques, 5(1970), p. 292-300
- 95 - Pusch, G - Zeitschrift für die gesamte Textil Industrie,
10(1969), p. 717-720
- 96 - Popescu D., Gheorghe A. - Industria Textila 7(1972),
p. 422-426
- 97 - Petersen, H. - Textilveredlung, 7(1970), p. 570-588
- 98 - - - - - Textilveredlung 4(1968), p. 160-179
- 99 - Rowland S.P. - Text. Res. Journal, 39, 6(1969), p. 530-542
- 100 - Jeffries R. - Cellulose chemistry and technology, 3(1969),
p. 255-274
- 101 - Bedereck, K - Textilveredlung 5(1970), p. 368-377

- 102 - I.Ionescu Muscel, Rădulescu S., - „Structura și proprietățile fibrelor textile”, Ed.Tehnică, București, 1970
- 103 - Grindea M. - „Realizări noi în domeniul pregătirii și albirii materialelor textile”, I.C.T., 1970
- 104 - Kaassenbeck P- „Textile Res. Journal, 40, 4(1970), p.330-334
- 105 - Scheffer G., - Melliand Textilberichte, 7(1977), p.578-582
- 106 - Evans N.A., Rivett D.E. - Text. Res. Journal, 46, 3(1976), p.214-219
- 107 - Dobinson B., Winterbottom K. - J.Textile Inst. 62, (1971), 411-414
- 108 - Schieke H.E. - Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie 1(1964), p.58-62; 2(1964) p.133-140, 3(1964) p. 211-218
- 109 - - Magyar textiltechnika, 12(1968), 2(1967), 2(1976), 2(1977), 12(1977)
- 110 - Anders G., - Textilveredlung 1(1974), p.10
- 111 - Meckel L., Milster H. - Melliand Textilberichte 7(1969), p.859
- 112 - Andreeva N.V. - Textilnaia promislenosti, 6(1978)
- 113 - Wurtz A- „Creșterea eficienței economice în finisarea textilă, prin metode tehnologice noi”, Referat susținut la 14-XI- 1974, Iași, România.
- 114 - Hartmark B. - Textilindustrie 73, 12(1971), p. 844-849
- 115 - Vălu F - „Utilaje pentru finisarea textilă”, I.P.I. Iași
- 116 - Colecția de reviste „Industria Textilă”

CUPRINS

<u>Cap.1 - SPALAREA MATERIALELOR TEXTILE</u>	1
1.1 - Mecanismul proceselor de spălare	
în cazul murdăriei uleioase	2
1.1.1. - Cinetica proceselor de detergență.....	2
1.1.2. - Udarea	6
1.1.3. - Dislocarea și îndepărtarea murdăriei.....	9
1.1.4. - Emulsionarea și peptizarea.....	12
1.2 - Mecanismul proceselor de spălare	
în cazul murdăriei pigmentare	12
1.3. - Elemente de calcul ale proceselor de	
spălare	17
1.3.1. - Efectul „stoarcere-diluție”.....	18
1.3.2. - Difuzia.....	19
1.3.3. - Ciclul „stoarcere-diluție-difuzie”.....	19
1.3.4. - Ecuația spălării, în funcție	
de utilajul adoptat.....	20
 <u>Cap.2 - PREGATIREA MATERIALELOR TIP BUMBAC</u>	28
2.1 - Caracteristici fundamentale ale	
fibrelor de bumbac.....	28
2.1.1. - Fibre de bumbac înainte de des-	
chiderea capsulei.....	28
2.1.2. - Fibra de bumbac uscată în aer.....	31
2.1.3. - Acțiunea agenților chimici asupra	
celulozei.....	34
2.1.4. - Insoțitorii naturali ai celulozei.....	55
2.2. - Descleierea materialelor tip bumbac.....	65
2.2.1. - Incleierea și agenți de incleiere.....	65
2.2.2. - Descleierea enzimatică clasică.....	73
2.2.3. - Descleierea enzimatică continuă.....	90
2.2.4. - Procedee de descleiere enzimatică.....	93
2.2.5. - Descleierea chimică.....	95
2.3. - Tratamente de curățire alcalină.....	99
2.3.1. - Mecanismul curățirii alcaline.....	99
2.3.2. - Considerații practice la tratamen-	
tele clasice de curățire alcalină	103

2.2.3.- Considerații practice la tratamentele moderne de curățire alcalină, cu durate prescurtate.....	105
2.4. - Albirea materialelor tip bumbac.....	110
2.4.1. - Albirea cu hipoclorit de sodiu.....	110
2.4.2. - Albirea cu apă oxigenată	119
2.4.3. - Albirea cu clorit de sodiu.....	140
2.5. - Tendințe moderne în tratamentele de curățire - albire a materialelor tip bumbac	150
2.5.1. - Optimizarea proceselor de curățire - albire	150
2.5.2. - Orientări moderne în alegerea tehnologiilor.....	154
2.5.3. - Evitarea cutelor.....	158
<u>Cap. 3 - PREGATIREA MATERIALELOR TIP IN.....</u>	<u>161</u>
3.1.- Structura și proprietățile fibrei de in...161	
3.2. - Bazele tehnologiei clasice de curățire și albire a materialelor tip in.....	164
3.2.1. - Tratamente de curățire alcalină.....	165
3.2.2. - Procedee de curățire-albire.....	169
3.2.3. - Orientări actuale în pregătirea și albirea materialelor tip in.....	176
<u>Cap. 4 - FIXAREA MATERIALELOR CELULOZICE.....</u>	<u>182</u>
4.1. - Efectele umflării; mecanismul contracției.....	182
4.1.1. - Relaxarea tensiunilor.....	183
4.2.- Obiectivele și mecanismul fixării.....	186
4.2.1. - Indepărtarea tensiunilor	187
4.2.2. - Mecanismul fixării.....	187
4.3.- Fixarea cu agenți de umflare alcalini...188	
4.3.1. - Mercerizarea clasică cu hidroxid de sodiu.....	188
4.3.2. - Mercerizarea fără tensionare.....	203
4.3.3. - Mercerizarea cu hidroxid de sodiu la cald.....	206

- 4.3.4. - Mercerizarea de profun-
zime, cu ajutorul vacuumului..211
4.3.5 - Mercerizarea cu amoniac lichid.213

Cap.5 - PREGATIREA MATERIALELOR TIP LINA.....217

- 5.1. - Caracterizarea fibrelor de lână,
ca punct de plecare în stabilirea
tehnologiilor217
5.1.1. - Structura chimică a lînii.....217
5.1.2. -Structura morfologică a fibrei....223
5.1.3. - Proprietățile chimice225
5.1.4. - Insoțitorii fibrei de lână.....230
5.2. - Tratamente de curățire și albire
 pentru fibrele de lână233
5.2.1. - Spălarea lînii brute.....233
5.2.2. - Carbonizarea lînii240
5.2.3. - Albirea lînii.....250
5.3. - Piuarea țesăturilor256
5.3.1. - Influența factorilor structu-
 rali ai fibrei256
5.3.2. - Influența condițiilor de tratare.262
5.3.3. -Influența naturii fibrelor.....272
5.3.4. - Considerații practice275
5.3.5. - Elemente de formulare matematică
 în procesul de piuare.....294
5.4. - Fixarea țesăturilor de lână284
5.4.1. - Spălarea țesăturilor de lână291
5.4.2. - Crabarea și decatarea țesăturilor 293

Cap. 6 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN MATASE

- NATURALA.....296
6.1. - Considerații asupra structurii fibre-
 lor de mătase naturală296
6.1.1. - Proprietăți chimice299
6.1.2. - Insoțitorii fibroinei.....302
6.2. - Pregătirea materialelor303
6.2.1. - Degomarea mătăsii naturale303
6.2.2. -Ingreunarea317

Cap. 7 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN FIBRE ARTIFICIALE

- 7.1 - Tehnologia pregătirii320
 - 7.1.1. - Descleierea320
 - 7.2.2. - Obținerea țesăturilor crepp324

Cap. 8 - PREGATIREA MATERIALELOR DIN FIBRE SINTETICE

- 8.1 - Degresarea materialelor.....325
- 8.2. - Fixarea materialelor.....326
 - 8.2.1. - Influența tratamentelor termice
asupra fibrelor sintetice327
 - 8.2.2. - Fixarea materialelor poliamidice.....330
 - 8.2.3. - Fixarea materialelor poliesterice.....339
 - 8.2.4. - Fixarea materialelor din fibre
poliacrilonitrilice.....341
- 8.3. - Albirea materialelor sintetice.....341

Cap. 9 - NUANTAREA ALBULUI

- 9.1. - Mecanismul nuanțării optice a albului.....344
 - 9.1.1. - Folosirea ultramarinelor.....344
 - 9.1.2. - Folosirea agenților fluorescenți.....346
- 9.2. - Factorii care influențează fluorescența...347
 - 9.2.1. - Corelarea matematică a factorilor
determinanți.....350
- 9.3. - Agenți fluorescenți de nuanțare.....357
- 9.4. - Aplicarea agenților de nuanțare, pe
materialele textile.....360
 - 9.4.1. - Aplicarea agenților pe fibre celu-
lozice.....360
 - 9.4.2. - Aplicarea agenților pe materiale
proteice.....365
 - 9.4.3. - Aplicarea agenților pe materiale
sintetice.....365
- 9.5. - Evaluarea gradului de alb367
- 9.6. - Considerații practice privitoare la
nuanțarea albului cu agenți fluorescenți..373

Cap. 10 - FINISARI SUPERIOARE DE APRETARENESIFONABILA

10.1. - Proprietăți fizico-mecanice și de structură, care intervin în procesele de gifonare	374
10.1.1. - Definirea gifonabilității.....	374
10.2. - Mecanismul și teoria modernă a gifonării și revenirii din gifonare.....	378
10.2.1. - Deformația elastică imediată....	380
10.2.2. - Deformația elastică întârziată....	381
10.2.3. - Deformația plastică.....	381
10.3 - Principii fundamentale privind realizarea negifonabilizării.....	383
10.4. - Considerații privind localizarea reacțiilor în interiorul fibrei.....	386
10.5. - Produse de tratare negifonabilă.....	395
10.5.1. - Clasificarea produselor.....	416
10.6. - Procedee de tratare cu rășini și reșanți	416
10.6.1 - Cu cataliză acidă la cald.....	422
10.6.2. - Cu cataliză acidă la rece.....	417
10.6.3. - Variante de tratare cu cataliză acidă	421
10.6.4. - Cu cataliză bazică, la cald.....	423
10.6.5. - Cu cataliză bazică, la rece.....	424
10.6.6. - Variante de tratare cu cataliză bazică	426
10.6.7. - Procedee prin dublă polimerizare.	426
10.6.8. - Procedee de aplicare din solvenți, cu polimerizare la cald.....	431
10.6.9. - Procedee de aplicare din solvenți, cu polimerizare la rece.....	432
10.6.10 - Alte procedee de aplicare din solvenți	434
10.6.11 - Procedee de aplicare din fază de vapori	435

Cap. 11 - TRATAMENTE PERMANENT - PRESS

- 11.1 - Procedee „Post - condensare”.....440
 11.2 - Procedee „Precondensare”.....448

Cap. 12 - TRATAMENTE ANTIIMPISLIRE

- 12.1 - Substanțe și metode folosite455
 12.1.1. - Aspecte comune456
 12.2 - Tratamente oxidante.....459
 12.2.1. - Cu halogeni.....459
 12.2.2. - Cu alți oxidanți.....464
 12.3 - Tratamente reducătoare464
 12.4 - Tratamente de hidroliză.....465
 12.5 - Tratamente de grefare465
 12.6 - Tratamente cu rășini468
 12.6.1. - Depunere de polimeri pe fibră..469
 12.6.2. - Depunere de polimeri în fibră..470
 12.6.3. - Polimerizarea interfacială.....471
 12.7. - Tratarea lîinii „cu efluvii”.....473